N° D'ORDRE
46

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Guy FOUCAULT

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès-Sciences
Attaché de Recherches
au Centre National de la Recherche Scientifique

PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES INTERACTIONS DE L'ACIDE NITRIQUE ET DES AMINES.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 Décembre 1949 devant la Commission d'examen

MM. PRETTRE ..... Président.
COLONGE ..... } Examinateurs.
BENARD ..... }

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553222_0071

N° D'ORDRE
46

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Guy FOUCAULT

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès-Sciences
Attaché de Recherches
au Centre National de la Recherche Scientifique

PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES INTERACTIONS DE L'ACIDE NITRIQUE ET DES AMINES.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 Décembre 1949 devant la Commission d'examen

MM. PRETTRE ..... Président.
COLONGE ..... } Examinateurs.
BENARD ..... }

Université de LYON - Faculté des Sciences

Doyen

M Douin

Assesseur

M Eyraud

Doyen honoraire

M Longchambon

Professeurs honoraires

MM Vessiot
Dulac
Vaney
Meunier

MM Sire
Fromageot
Locquin

Professeurs

MM Longchambon,	minéralogie	MM Prettre;	chimie industrielle
Douin	botanique	Kühner	botanique
Déjardin	physique	Courty	chimie-physique
Sollaud	zoologie	Cordier	physiologie
Thibaud	physique expérimentale	Malécot	mécanique
Eyraud	calcul différentiel et intégral	Paris	chimie minérale
Thoral	géologie	Auméras	chimie
Doeuvre	chimie organique	Bernard	physique

Maîtres de conférences.

MM Meunier B.	chimie biologique	Me Chaix	chimie biologique
Gilles	botanique	MM Wauthier	zoologie
Moussa	physique	Janin	physique
Benard	chimie	Nigon	zoologie
Viret	géologie	Braconnier	mathématiques.
Colonge	chimie		

Chargés de cours complémentaires.

MM Dufay	Astronomie & physique supérieure	MM Pennanéach	mathématiques
Pelletier	géologie	Gauthier	chimie
Striffing	météorologie	Mazenot	géologie
Fiasson	zoologie	Gauthier H	"
Garrigues	botanique	Murer	botanique
Mesnard	physique	Fiasson	zoologie
Menzer	chimie biologique		

Secrétaire.

M Roux.

A mon Maître,

Hommage de profonde gratitude .

A ma Mère,

faible reconnaissance à son dévouement

A ceux qui me sont chers,

Affectueux Hommage.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

P R E M I E R E T H E S E

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS DE L'ACIDE NITRIQUE

ET DES AMINES

INTRODUCTION

La technique de la propulsion par réaction, dont nous pouvons suivre chaque jour les progrès, a amené des chercheurs à se pencher sur de nombreux problèmes. Certains sont d'ordre mécanique et concernent la construction des tuyères et leur résistance aux températures élevées où elles travaillent, d'autres, d'ordre chimique font intervenir la nature du combustible et son régime de combustion.

Dans le cas des statoréacteurs et des turboréacteurs, le "problème chimique du combustible" s'est posé comme pour l'étude des moteurs à explosion. Mais si nous considérons les fusées propulsées autrement que par la dissociation d'un réactif, il faut également aborder le "problème chimique du comburant", ce dernier n'étant pas l'oxygène de l'air.

Les systèmes chimiques de propulsion utilisés (x) ou tout au moins envisagés pour les fusées, se classent selon la nature de leurs constituants et la nature des réactions libérant l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'engin ([I,2]).

Systèmes de propulsion à un liquide (xx) constitués soit par un liquide dont la décomposition exothermique est provoquée par un catalyseur (xxx).

C'est le cas du perhydrol à haute concentration, 80 - 85 % (le catalyseur est une masse solide à base de permanganates et bichromates) et du protoxyde d'azote (le catalyseur est un sel de cobalt). Soit par le mélange d'un comburant, d'un combustible et parfois d'une matière inerte (mélanges nitrate de méthyle-méthanol et peligénol-hydroxyquinoléine) ou par une substance contenant des éléments comburants et combustibles (ammoniac dissous dans le nitrate d'ammonium).

Des bougies de moteur Diesel ou des dispositifs pyrotechniques ou mieux encore le chauffage préalable de la chambre de combustion à I.000°C provoquent l'inflammation de tels systèmes.

Systèmes de propulsion à 2 liquides.

Les deux liquides, comburants et combustibles, sont emmagasinés dans des réservoirs distincts et injectés séparément dans la chambre de combustion. Deux cas peuvent se présenter.

Envisageons d'abord les combustions nécessitant un allumage extérieur provoqué par un dispositif analogue à ceux décrits pour les systèmes à un liquide. Lorsque l'oxygène liquide est utilisé comme comburant, les combustibles employés peuvent être de l'hydrogène, du méthane, liquides, des essences, du benzène, des alcools tels le méthanol, ou l'éthanol, ou bien un combustible contenant un métal léger, en suspension colloïdale (aluminium ou magnésium). Les systèmes protoxyde d'azote - essences ou peroxyde d'azote - benzène, conviennent également.

(x) Ces systèmes portent le nom d'énergol dans la terminologie allemande.

(xxx) Système de propulsion à 2 liquides.

Les deux liquides, comburants et combustibles, sont emmagasinés dans des réservoirs distincts et injectés séparément dans la chambre de combustion.

Deux cas peuvent se présenter.

Envisageons d'abord la combustion s'opérant à un allumage extérieur provoqué par un dispositif analogue à celui utilisé pour les systèmes à un liquide. Lorsque l'oxygène liquide est utilisé comme comburant, les combustibles employés peuvent être de l'hydrogène, hydrocarbures, liquides, des essences, du benzène, des alcools [illegible], ou bien un mélange hydrazine-hydrazine, conservant un [illegible] ou de l'ammoniac).

Les systèmes hydrazine-[illegible] - [illegible] - essence, comviennent également.

Des boulons de moteur [illegible] ou des dispositifs pyrotechniques ou mixtes

(x) Ces systèmes portent le nom d'énergol dans la terminologie allemande.

(xx) Monergol.

La deuxième possibilité est l'inflammation spontanée des deux liquides, grâce à des susbtances spéciales, "initiateurs de réaction", ajoutées à un seul réactif ou aux deux (x). Parmi ces réactifs, citons le perhydrol à haute concentration (80-85%), associé à la pyrocatéchine en solution, à l'hydrate d'hydrasine, seul ou en mélange, au méthanol, etc..., l'acide nitrique à 98 % (additionné ou non de peroxyde d'azote, de chlorure ferrique ou d'acide sulfurique) associé au benzène brut, aux essences ordinaires ou aromatiques, à des éthers vinyliques, au gasoil, à des alcools (méthanol ou éthanol) au tétrahydrofurane, etc... Les substances destinées à déclencher l'auto-allumage sont dissoutes dans le combustible. Ce sont les mêmes pour les systèmes à perhydrol ou à acide nitrique : des amines, des substances capables de réduire énergiquement les solutions permanganiques à froid et des réducteurs à fonction aminée.

Les amines, telles la di et triéthylamine, la mono et diméthylaniline, la pyrrolidine, etc... sont salifiées et plus ou moins oxydées au contact de l'acide nitrique. La chaleur dégagée par ces réactions est suffisante pour provoquer l'inflammation du combustible. Au contact du perhydrol, elles donnent naissance à des peroxydes instables dont la décomposition exothermique conduit également à l'inflammation.

L'oxydation par l'acide nitrique ou le perhydrol de la pyrocatéchine, l'hydroquinone, le formaldehyde, le vinylacétylène, l'alcool furfurylique, etc... est assez violente pour que la chaleur dégagée amène le combustible à son point d'inflammation.

(x) Hypergol.

Enfin, l'hydrazine, le pyrrole, (stabilisé par une faible quantité d'amines aliphatiques) les aminophénols, qui ont une aptitude à l'allumage supérieure à celle correspondant à la présence dans leur molécule du groupement aminé seul.

Systèmes de propulsion à un liquide et un solide.-

Le liquide (comburant) est emmagasiné dans des réservoirs et injecté dans la chambre à réaction où le solide (combustible) se trouve en permanence. l'Oxygène ou le protoxyde d'azote et le carbone sont utilisés dans ces conditions.

Systèmes de propulsion à réactifs solides. - (x)

L'exothermicité d'une réaction entre solides, comme la réduction de l'oxyde ferrique par l'aluminium est mise à profit pour vaporiser de l'eau liquide ou de l'eau de cristallisation de sels (aluns) ou encore pour dissocier des combinaisons en produits gazeux (carbonate d'ammonium).

Ces systèmes chimiques de propulsion posent de nombreux problèmes dans des domaines assez différents. Il y a lieu d'abord de considérer les conditions de stockage des réactifs, leur viscosité, leur point de congelation, leur retard à l'allumage (qui doit être de l'ordre de 2,5/I.000 de seconde (β), leur tension superficielle, leur conductivité thermique, etc... Il faut également essayer de relier la constitution chimique des substances déterminant l'auto-inflammation au retard à l'allumage qu'elles provoquent. La qualité et les concentrations des constituants, ainsi que le débit des fluides dans les conduites, doivent être définis aussi exactement que possible pour obtenir un rendement énergétique maximum.

(x) Lithergol.

Enfin l'étude cinétique de la combustion pose trois problèmes distincts, celui de l'évolution du système conduisant à l'inflammation, celui de la propagation de cette inflammation, localisée à la production de flammes étendues et stationnaires, celui du régime permanent de combustion explosive. Nous nous bornerons à l'étude des processus chimiques qui conduisent à l'inflammation du système acide nitrique-hydrocarbure aliphatique contenant des amines en solution.

Le comburant et le combustible n'étant pas miscibles, nous avons pensé qu'il serait utile d'observer le comportement de l'interface dans diverses conditions et de suivre son évolution en fonction de la constitution chimique des amines.

Ce travail, effectué au moyen de mesures de tension interfaciale représente la première partie du mémoire. Le Premier chapitre est l'exposé de la technique utilisée et des conditions opératoires. Un deuxième chapitre est consacré aux résultats.

Les phénomènes observés mettent en évidence une évolution de la réaction interfaciale par étapes. Nous avons alors recherché au moyen d'une technique analytique, la polarographie, la nature des individualités chimiques, responsables d'une telle évolution, cette étude constituant la deuxième partie de notre travail. Le premier chapitre traite de la technique expérimentale. Un deuxième chapitre comprend l'identification des vagues polarographiques obtenues par analyse du mélange réactionnel. Un troisième chapitre est consacré à une étude cinétique de la formation des composés nouveaux apparus au cours de l'évolution de l'interface.

La conclusion réunit les principaux résultats acquis au cours des expériences.

Les recherches faisant l'objet de ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous prions notre Maître, Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon, d'agréer notre profonde gratitude pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et l'intérêt avec lequel il a suivi l'exécution de ce travail.

Nous adressons tous nos remerciements à Messieurs COLONGE et BENARD pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Que Messieurs les Professeurs de l'Ecole de Chimie, et plus particulièrement, Monsieur PARIS, trouvent ici l'expression de notre gratitude.

Nous sommes heureux d'exprimer notre très sincère reconnaissance à Monsieur EICHNER, Chef de Laboratoire à l'époque où ces travaux furent entrepris, pour ses conseils judicieux et à nos camarades de Laboratoire pour leur concours bienveillant.

Nous remercions également le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il nous a fournie et notre Parrain, Monsieur le Professeur LAFFITTE.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

PREMIERE PARTIE.

CHAPITRE I

Technique expérimentale et conditions de travail.-

Nous nous sommes proposés d'étudier et de suivre l'évolution de l'interface constituée par la phase aqueuse (eau pure ou acide nitrique à diverses concentrations) et la phase organique (hydrocarbure aliphatique additionné de quantités variables d'amine). Il nous a paru possible par des mesures de tension interfaciale, de mettre en évidence des phénomènes inhérents à la constitution ou à la concentration des amines et à la nature de la phase aqueuse. Les matières premières sont :

- de l'eau bi-distillée
- de l'acide nitrique à 36° B pur et sans vapeurs nitreuses (x)
- un mélange d'hydrocarbures aliphatiques distillant de 97 à 100° C et constitué principalement par de l'héptane normal

(le fractionnement est effectué sur de l'essence spéciale, dite A, qui ne contient pas d'hydrocarbures aromatiques ou éthyléniques).

- des amines aliphatiques pures pour analyses (di-et triéthylamine, n-propylamine, n-butylamine).
- des amines aromatiques distillées plusieurs fois sous vide en partant d'un produit pur (mono et diméthylaniline, mono et diéthylaniline). Celles-ci sont utilisées quelques heures au maximum après leur distillation car elles s'altèrent rapidement en prenant une teinte jaune paille.

Les concentrations des amines sont toujours exprimées en moléculagramme par litre de solution (hydrocarbure + amine).

(x) Ses dilutions sont exprimées en grammes de NO_3H par 100 cm^3 de solution.

Les tensions interfaciales ont été mesurées avec le tensiomètre de Leconte de Noüy ([4]). Cet appareil est équipé d'un anneau de platine (longueur de la circonférence : 4 centimètres à 0,I% près). La mesure est basée sur la détermination, à l'aide d'un fil de torsion horizontal, de la force nécessaire pour arracher l'anneau de l'interface. Dans de telles conditions, intervient un facteur correctif F, dont la valeur dépend du diamètre du fil constituant l'anneau, du diamètre de l'anneau lui-même et du volume maximum de liquide élevé au dessus de la surface libre. Harkins et Jordan ([5]) ont calculé ce coefficient pour différents cas. Nous avons trouvé dans leurs tables que F était égal à 0,9824 pour l'eau (la valeur de la tension superficielle trouvée pour l'eau avec notre appareil doit donc être multipliée par 0,9824). Mais, les données manquent pour déterminer les valeurs de F qui interviennent dans les mesures de tension interfaciale que nous effectuons. Cette correction peut d'ailleurs être négligée puisque notre étude porte sur des valeurs relatives.

Pour chaque mesure, le mode opératoire est le suivant : la phase aqueuse (IO cm3 d'eau ou d'acide nitrique à diverses concentrations) est placée dans un cristallisoir d'une capacité de 30 cm3 environ. La phase hydrocarbonée (IO cm3 d'une solution heptanique d'amine) est ajoutée. L'anneau est d'abord immergé dans la phase aqueuse afin de réaliser un bon mouillage, et il est ensuite tiré jusqu'à rupture de la lame liquide. Lorsque les expériences durent plusieurs heures, un verre de montre est placé sur le cristallisoir pour empêcher une évaporation trop intense de l'hydrocarbure. Il faut utiliser des récipients d'une propreté parfaite. Toute la verrerie est lavée au mélange sulfochromique chaud, abondamment rincée à l'au distillée et séchée à l'étuve.

Les manipulations se font à l'aide de pinces métalliques ou de bois munies de caoutchouc. L'anneau, porté au rouge blanc dans une flamme avant chaque mesure est également manipulé avec une petite pince métallique.

La présence, à l'interface, de cristaux ou de goudrons formés au cours d'une réaction plus ou moins rapide, empêche dans certains essais toute détermination de tension interfaciale. Cette limitation des possibilités d'investigation implique la nécessité d'avoir recours à d'autres techniques pour approfondir l'étude des phénomènes.

-o-o-o-o-o-o-o-o-

CHAPITRE II.

Résultats des études tensiométriques.-

Les amines aliphatiques que nous avons dissoutes dans l'heptane pour constituer la phase organique envisagée dans nos essais, sont solubles dans l'eau. Ainsi, lors de l'établissement de l'interface eau-phase organique, l'amine diffuse plus ou moins rapidement dans la phase aqueuse, suivant sa concentration dans l'hydrocarbure. Après un certain temps, il s'établit un équilibre dépendant du coefficient de partage entre les deux solvants. Il ne nous a pas paru opportun de poursuivre une étude interfaciale dans de telles conditions, puisque les mesures effectuées au cours du temps sont affectées par cette vitesse de diffusion.

Les amines aromatiques, tout au moins celles utilisées au cours de nos recherches sont pratiquement insolubles dans l'eau. Les valeurs des tensions interfaciales prises, soit immédiatement après la mise en contact de la phase hydrocarbonée avec l'eau, soit deux heures après, ne diffèrent que de quelques dixièmes de dyne. Nous avons alors effectué des mesures avec des concentrations variables d'amine dans l'hydrocarbure. Remarquons, en accord avec la loi de Gibbs ([6]) et l'observation de Mathews et de Stamm avec la diméthylaniline ([7]), une décroissance de la tension interfaciale lorsque la concentration croît jusqu'à un palier, dont la présence semble révéler un état d'équilibre (le début de ce palier correspond à une concentration de l'amine de deux môles environ).

La phase organique, identique à celle considérée précédemment est mise en contact avec une phase aqueuse constituée par de l'acide nitrique à 72 %. La valeur de la tension interfaciale est immédiatement mesurée. Les résultats obtenus nous permettent de tracer les courbes des figures I et 2. Les tensions interfaciales en dynes par centimètre sont portées en ordonnées, les concentrations molaires des amines en abscisses. On remarque une décroissance régulière de la tension à mesure que la concentration de l'amine dans l'hydrocarbure croit, jusqu'à un palier. Celui-ci est atteint avec la triéthylamine, les mono et diméthylaniline et les mono et diéthylaniline pour une concentration de 0,4 mole/litre environ et de I,5 mole/litre environ pour la diéthylamine, la n-propylamine et la n-butylamine, Ces tensions interfaciales sont inférieures à celles enregistrées, à concentration égale lorsque la phase aqueuse est constituée par l'eau pure. La présence d'acide nitrique dans cette dernière se traduit donc par une diminution de la tension, et les courbes I, 2 et 3 de la figure 3 relatives à la méthylaniline montrent que cette décroissance est fonction de la concentration en acide. Les paliers observés ont des hauteurs peu différentes. Il en résulte que la présence de l'acide a le même effet qu'une augmentation de la concentration en amine lorsqu'il s'agit d'eau pure. La première réaction est une salification. Il se forme un nitrate d'amine qui sature l'interface. L'excès se solubilise dans la solution nitrique. Mais, d'après les courbes de la figure 3, il est légitime de supposer que les phénomènes interfaciaux sont surtout ioniques et que la quantité de nitrate formé au-delà de la saturation à une influence peu marquée sur la tension interfaciale.

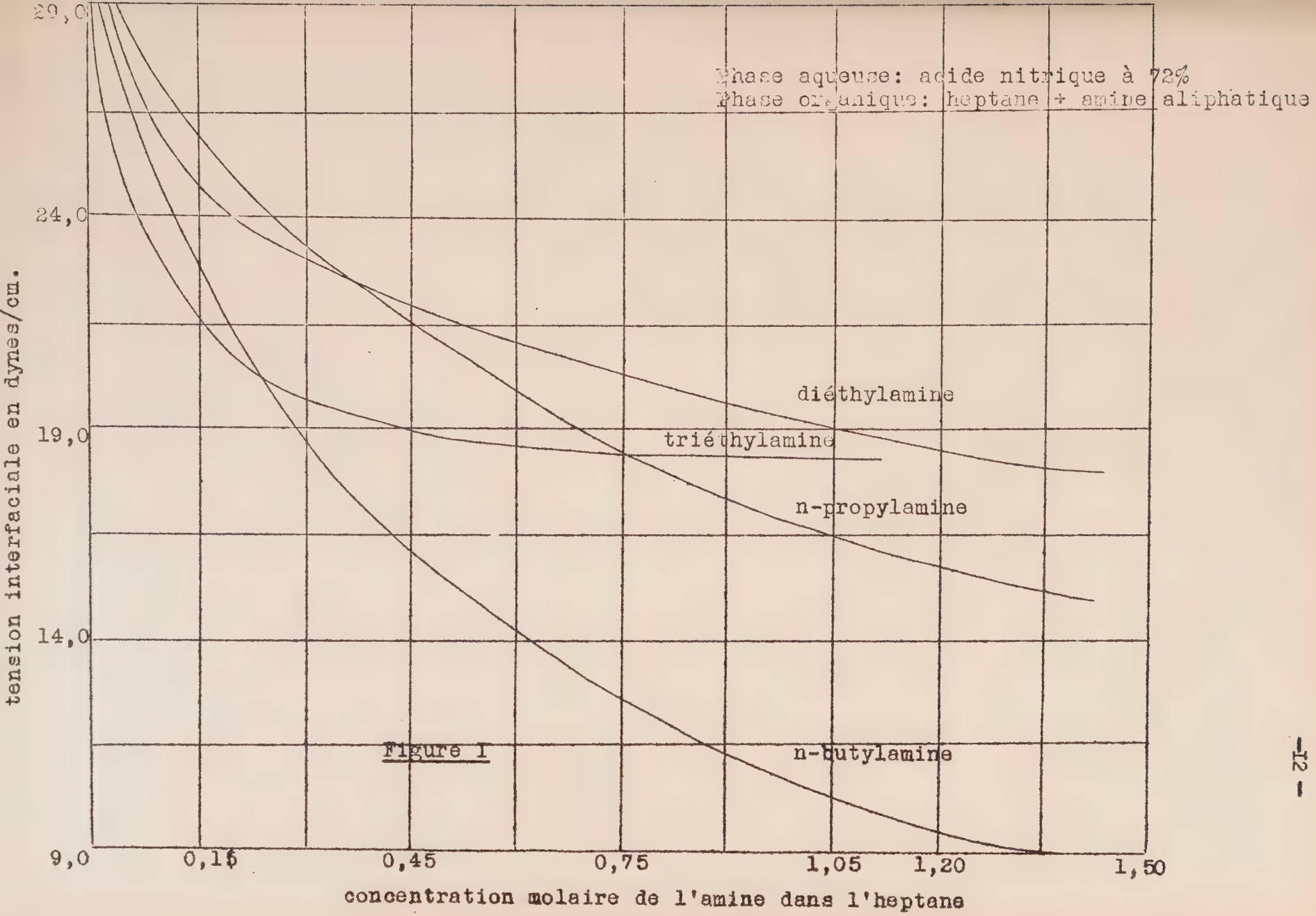

Phase aqueuse: acide nitrique à 72%
Phase organique: heptane + amine aliphatique
diéthylamine
triéthylamine
n-propylamine
n-butylamine
29,0
24,0
19,0
14,0
9,0
0,15
0,45
0,75
1,05
1,20
1,50
tension interfaciale en dynes/cm.
concentration molaire de l'amine dans l'heptane

Figure I

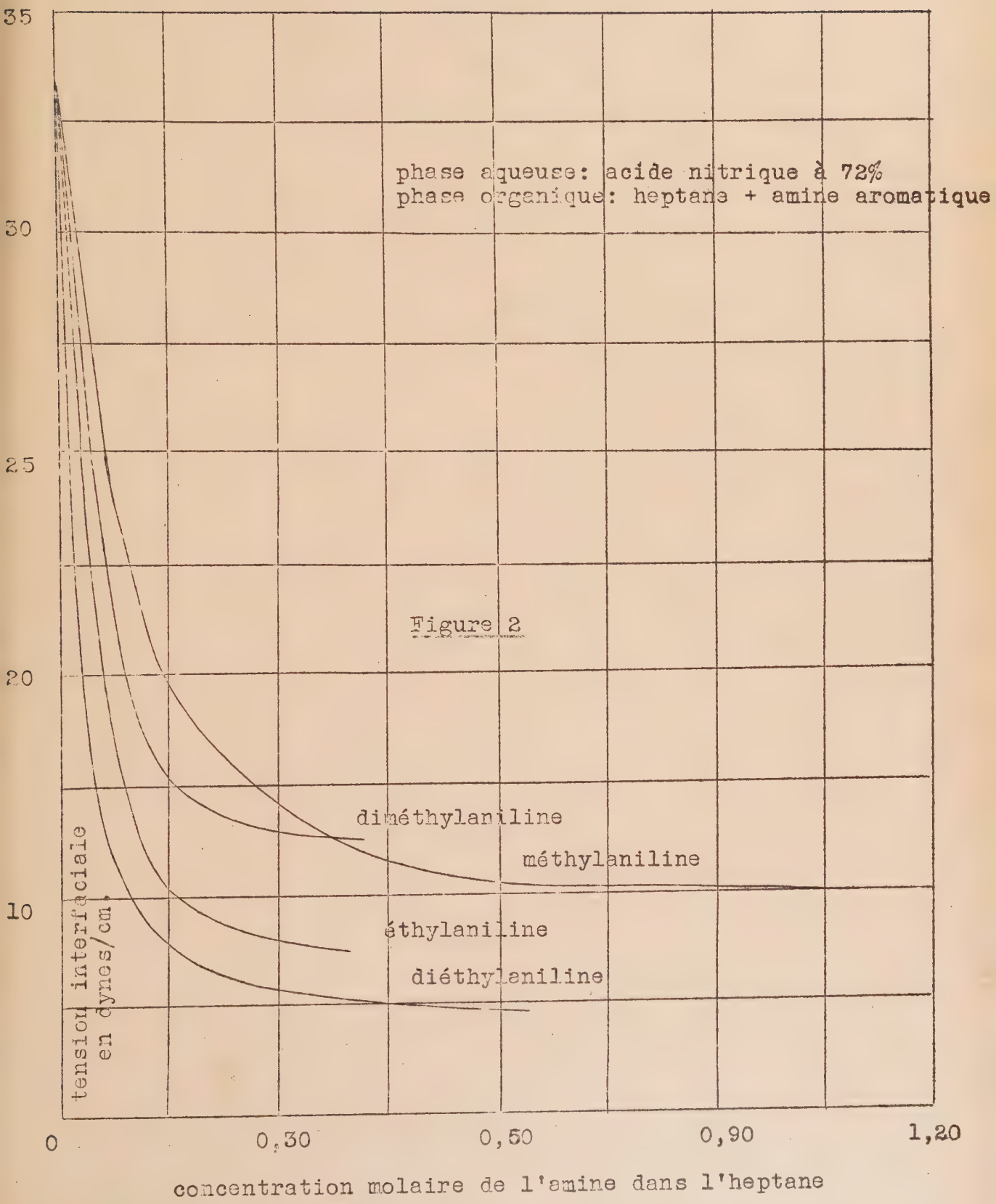

35
30
25
20
10
0
phase aqueuse: acide nitrique à 72%
phase organique: heptane + amine aromatique
diméthylaniline
méthylaniline
éthylaniline
diéthylaniline
tension interfaciale
en dynes/cm.
0,30
0,50
0,90
1,20
concentration molaire de l'amine dans l'heptane

Figure 2

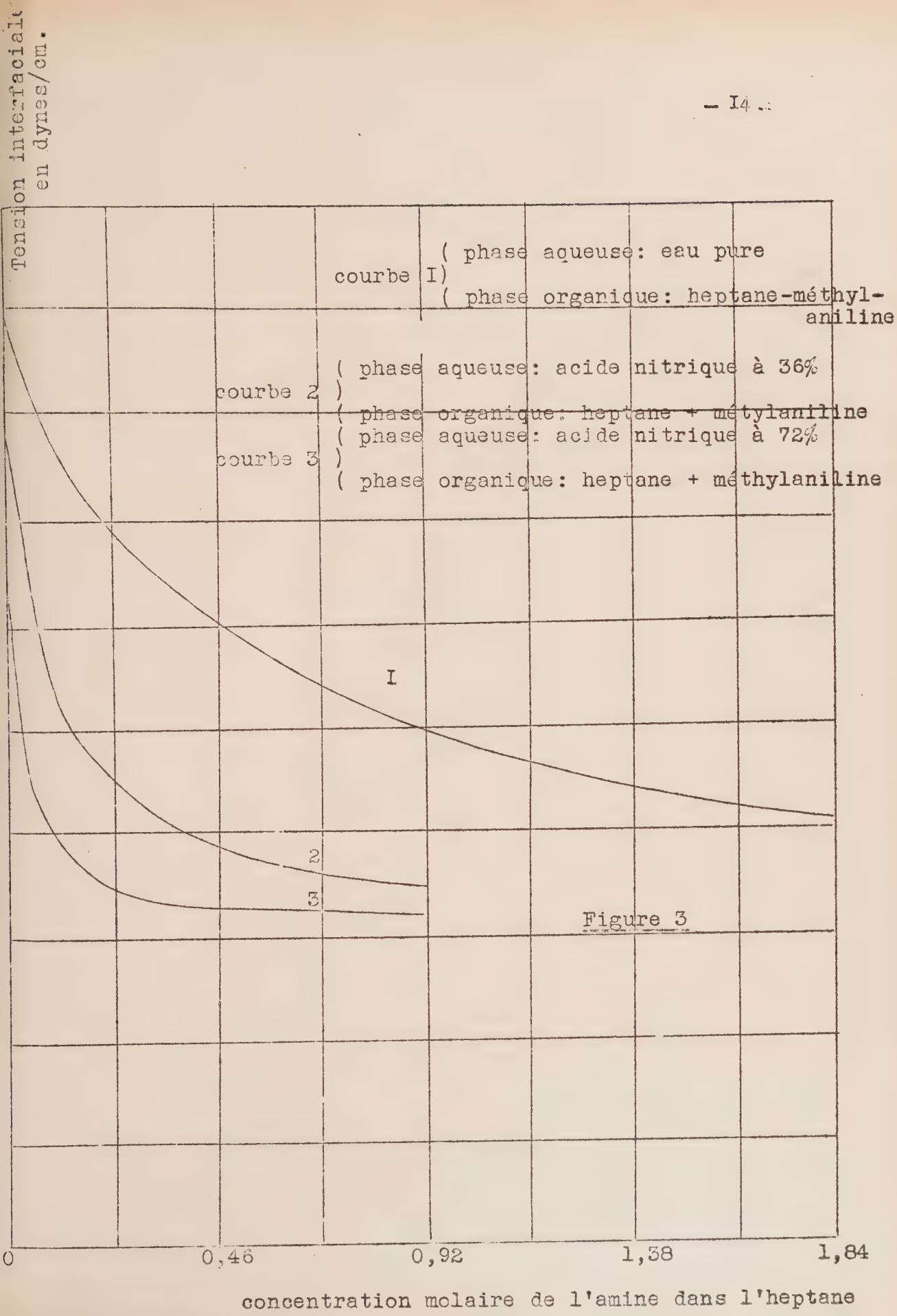

Tension interfaciale en dynes/cm.
courbe I) (phase aqueuse: eau pure
(phase organique: heptane-méthylaniline
courbe 2) (phase aqueuse: acide nitrique à 36%
(phase organique: heptane + méthylaniline
courbe 3) (phase aqueuse: acide nitrique à 72%
(phase organique: heptane + méthylaniline
I
2
3
0
0,46
0,92
1,38
1,84
concentration molaire de l'amine dans l'heptane

Figure 3

Le nitrate est ionisé à l'interface et il engendre une couche mixte constituée par des molécules orientées de l'amine et de l'acide. L'état d'ionisation et la nature des molécules de cette couche déterminent la valeur de la tension ([8]). Si l'on considère alors le côté ionique du problème, on constate que la concentration molaire nécessaire pour atteindre l'équilibre interfacial révélé par la présence des paliers dans les courbes, est d'autant plus faible que le PK est plus petit ([x]) (la diéthylamine fait exception à cette constatation). Les valeurs des tensions à l'équilibre dépendraient plutôt de la constitution de la molécule que son état d'ionisation.

Lorsque nous avons effectué des mesures, nous avons constaté qu'en abandonnant le système constitué par les deux phases en présence, la solution nitrique se colore au bout de quelques minutes. Les teintes sont différentes suivant la nature de l'amine et sa concentration. Dans le cas de la méthylaniline et de l'éthylaniline, elles passent du bleu-vert au vert de plus en plus foncé, et des goudrons apparaissent. Dans le cas de la diméthylaniline et de la diéthylaniline, elles sont oranges ou rouges et des cristaux se développent. Ces observations nous ont incité à entreprendre une étude tensiométrique de l'évolution de l'interface. Nous espérons ainsi pouvoir mettre en évidence l'influence sur la tension des nouvelles individualités chimiques formées.

([x]) Méthylaniline pK = 4,85 ; diméthylaniline pK = 5,06 ; éthylaniline pK = 5,II ; diéthylaniline pK = 6,56 ; n-butylamine pK = I0,6I (9) ; diéthylamine pK = 2,84 ; triéthylamine pK=3,I8 (I0).

I° - Evolution de l'interface acide nitrique - heptane contenant des amines aliphatiques.

Franchimont (XX) a essayé à la température ordinaire, de nitrer des nitrates de diméthylamine, de diéthylamine et de triéthylamine avec de l'acide nitrique à 100 % . Cet auteur a montré qu'il n'y avait pas de réactions dans ces conditions. Les courbes tracées en portant les valeurs des tensions interfaciales en fonction du temps, dans le cas où la phase aqueuse est constituée par de l'acide nitrique à 72 % et la phase organique par de l'heptane contenant des concentrations variables de di et triéthylamine, de n-propylamine et de n-butylamine sont régulières . Il semble bien que seul le nitrate se soit formé, ne pouvant espérer voir apparaitre de nouvelles individualités chimiques, nous n'avons pas poussé les essais dans une telle voie.

2° - Evolution de l'interface acide nitrique - heptane contenant des amines aromatiques.

La phase aqueuse constituée par de l'acide à 36 ou 72 % est mise en contact avec la phase hydrocarbonée additionnée de quantités variables de méthylaniline. Elle se colore en bleu-vert au bout de dix minutes environ, puis en vert de plus en plus foncé. Dans certains cas, la formation de goudrons empêche toute mesure. Il nous a paru possible de suivre, du moins en partie, en faisant varier les concentrations des constituants, le développement des réactions chimiques.

a) La phase aqueuse est constituée par de l'acide nitrique à 36 %. Nous avons effectué des mesures de tension interfaciale toutes les quinze minutes pendant deux heures.

Les courbes de la figure 4 qui représentent les valeurs de la tension en fonction du temps, pour diverses concentrations de méthylaniline, indiquent une augmentation de la tension au cours de la réaction entre l'acide et l'amine, jusqu'à un palier. Nous remarquons cependant pour les concentrations 0,046 et 0,I8 mole/litre, une légère remontée de la courbe qui peut s'interpréter par l'apparition brusque de produits nouveaux. Dans l'ensemble, on peut considérer qu'après 90 minutes, l'équilibre réactionnel est atteint pour les diverses concentrations envisagées. Cet équilibre se traduit par la présence d'un palier. Si nous portons alors les valeurs, qui correspondent à ces paliers, en fonction de la concentration en amine, nous obtenons la courbe 2 de la figure 5 (la courbe I est tracée à partir des mesures effectuées aussitôt l'interface établie). Le point singulier de la courbe qui correspond à 0,I3 mole est nettement en dehors du tracé normal. Cet écart ne peut être attribué à une erreur expérimentale. Nous l'avons reproduit au cours de plusieurs essais. A notre avis, il semble que cette anomalie soit dûe à la formation, dans le milieu réactionnel, d'une ou plusieurs individualités chimiques en quantité suffisamment importante pour influer sensiblement sur la tension interfaciale. Pour approfondir cette question, nous avons entrepris des essais avec de l'acide à 72 %.

b) La phase aqueuse est constituée par de l'acide nitrique à 72 %. Dans ces conditions, la réaction est plus rapide et plus violente. Les mesures effectuées conservent cependant leur intérêt tant qu'il ne se forme pas de goudrons à l'interface.

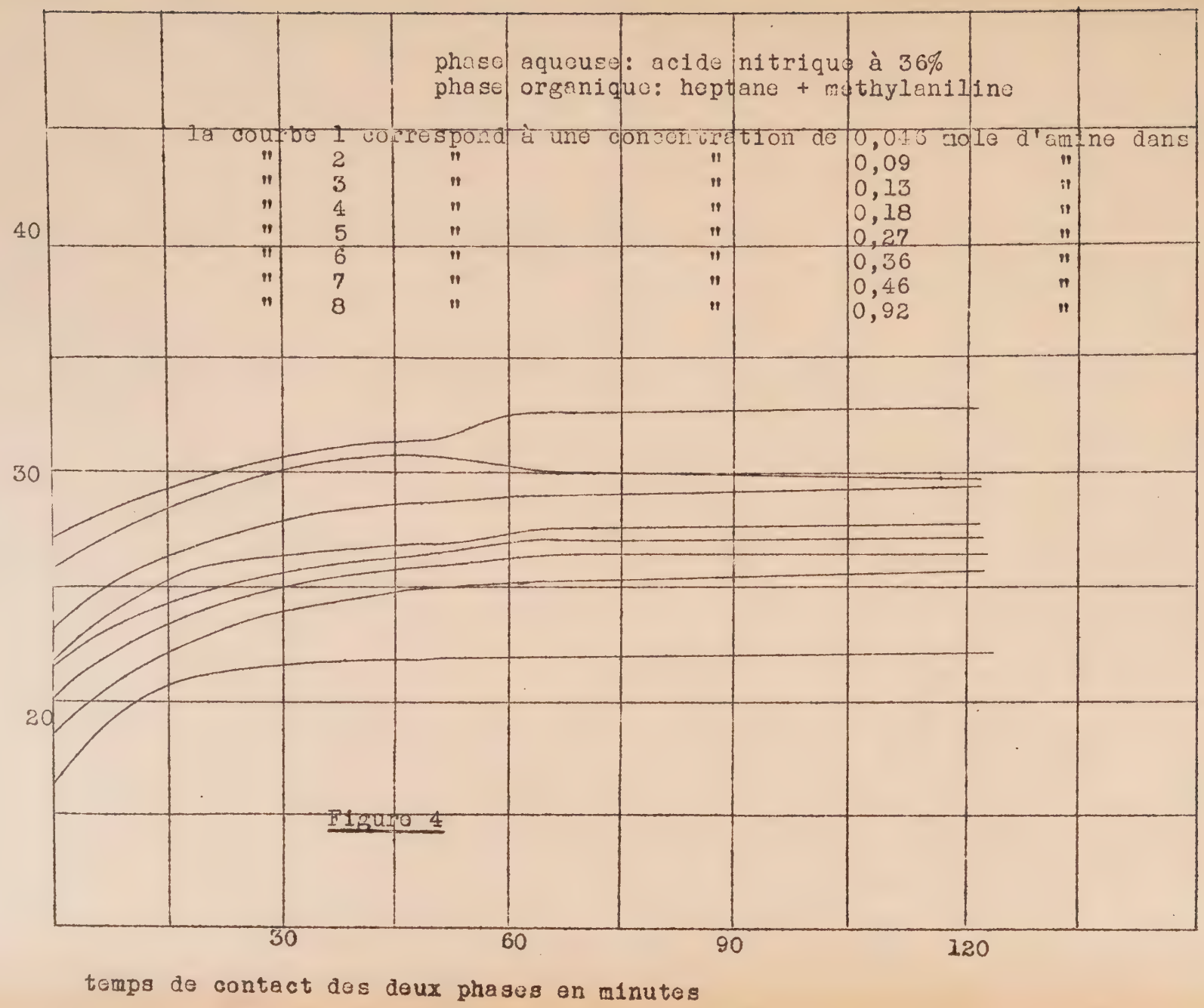

phase aqueuse: acide nitrique à 36%
phase organique: heptane + methylaniline
la courbe 1 correspond à une concentration de 0,045 mole d'amine dans l'heptane.
" 2 " " 0,09 "
" 3 " " 0,13 "
" 4 " " 0,18 "
" 5 " " 0,27 "
" 6 " " 0,36 "
" 7 " " 0,46 "
" 8 " " 0,92 "
40
30
20
30
60
90
120
tensions interfaciales en dynes/cm.
temps de contact des deux phases en minutes

Figure 4

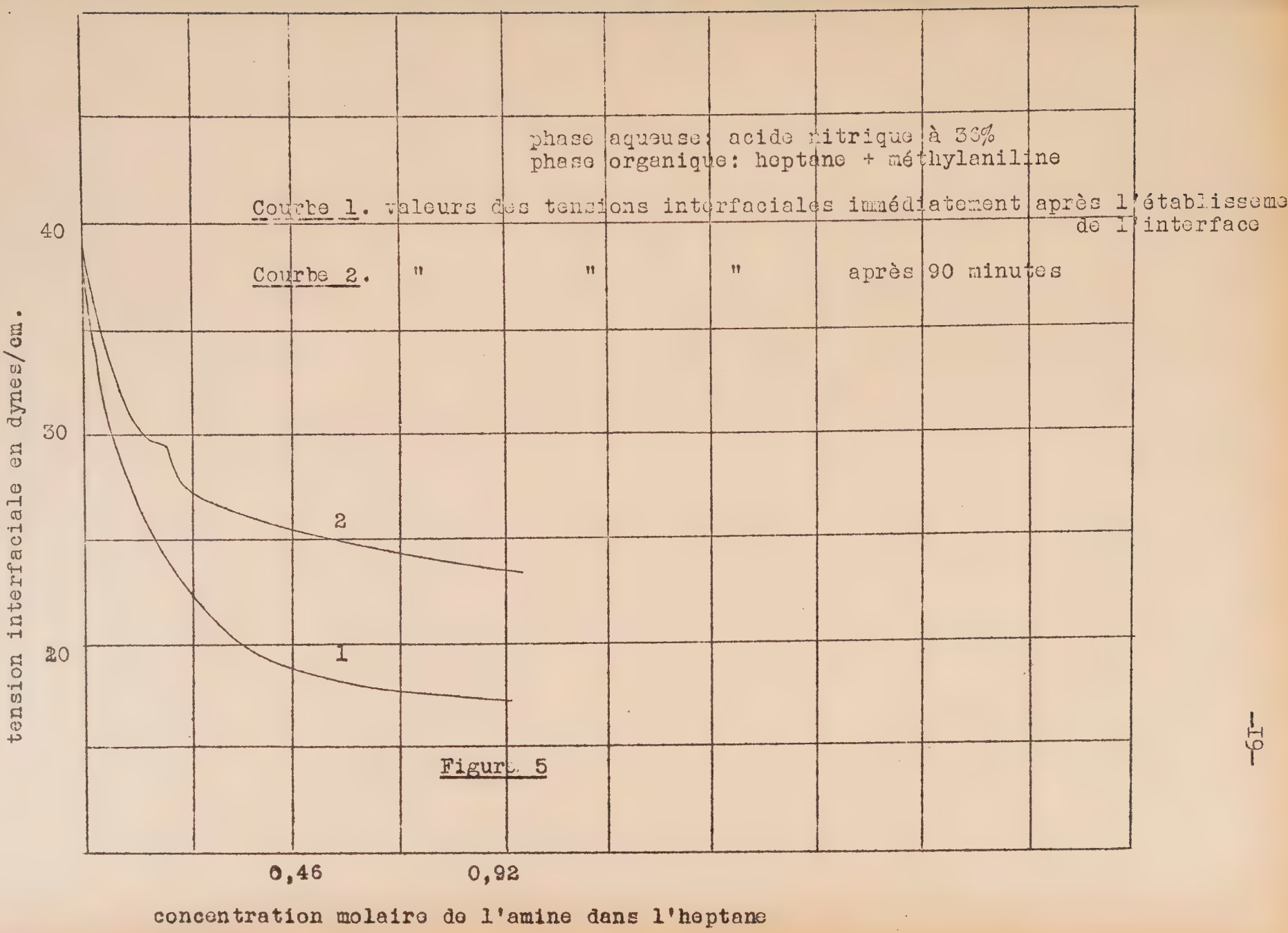

phase aqueuse: acide nitrique à 36%
phase organique: heptane + méthylaniline
Courbe 1. valeurs des tensions interfaciales immédiatement après l'établissemen de l'interface
Courbe 2. " " " après 90 minutes
40
30
20
2
1
tension interfaciale en dynes/cm.
0,46
0,92
concentration molaire de l'amine dans l'heptane

Figure 5

Les courbes de la figure 6 tracées en portant les tensions interfaciales en fonction du temps, pour diverses concentrations en amines, paraissent ne présenter aucune analogie entre elles. Il faut noter néanmoins dans tous les cas une élévation de tension jusqu'à un certain palier, obtenu après une seule montée brusque pour les concentrations de 0,36 et 0,46 mole/litre et deux consécutives pour 0,27 mole/litre. Ces changements d'allure du phénomène peuvent s'expliquer de la même manière que ceux relevés au cours de l'étude précédente. Considérons l'équilibre réactionnel atteint après 90 minutes de contact des deux phases, comme dans les essais réalisés avec de l'acide à 36 %. La courbe 2 de la figure 7 représente les valeurs de la tension en fonction de la concentration en amine (la courbe I est tracée en portant les valeurs des mesures effectuées aussitôt l'interface établie). Nous constatons que le point correspondant à 0,27 mole/ litre est en dehors d'un tracé régulier, et qu'il est à rapprocher de l'existence des deux paliers relevés dans la figure 6. Il est logique de penser que cette anomalie est dûe aux mêmes causes que précédemment. Remarquons également que si la phase aqueuse est constituée par de l'acide à 36 %, le pointsingulier se manifeste pour une concentration en amine de 0,13 mole/litre, alors que si la phase aqueuse est constituée par de l'acide à 72 %, le point singulier se manifeste pour une concentration de 0,27 mole/litre. Dans la proportion stoechiométrique de 0,13 molécule d'amine pour 5,75 molécule d'acide, la réaction qui donne naissance aux produits agissant sur la tension interfaciale doit avoir une vitesse maximum. Il en résulte une concentration maximum de ceux-ci dans le milieu, après 90 minutes.

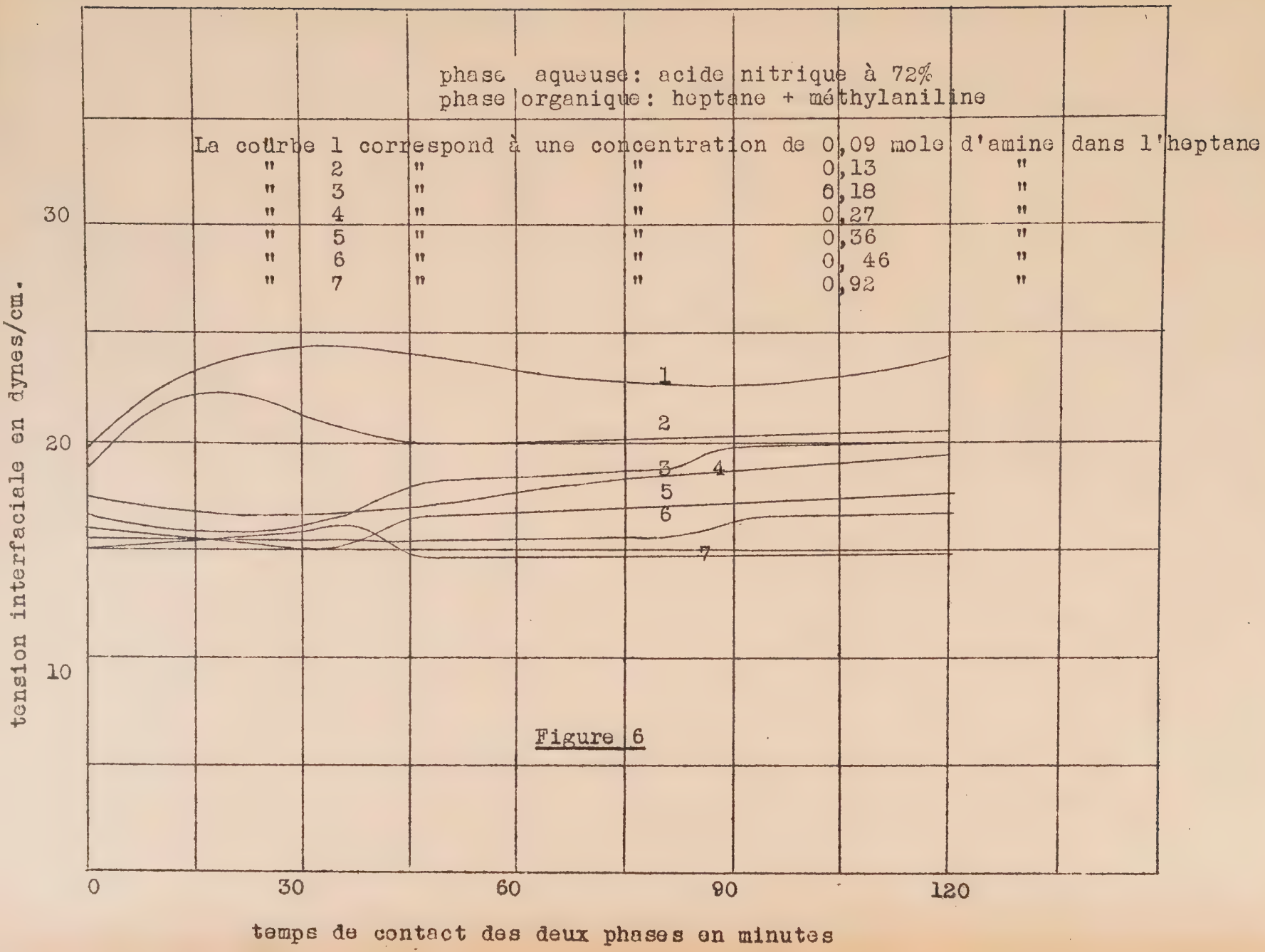

phase aqueuse: acide nitrique à 72%
phase organique: heptane + méthylaniline
La courbe 1 correspond à une concentration de 0,09 mole d'amine dans l'heptane
" 2 " " 0,13 "
" 3 " " 0,18 "
" 4 " " 0,27 "
" 5 " " 0,36 "
" 6 " " 0, 46 "
" 7 " " 0,92 "
1
2
3
4
5
6
7
30
20
10
0
30
60
90
120
tension interfaciale en dynes/cm.
temps de contact des deux phases en minutes

Figure 6

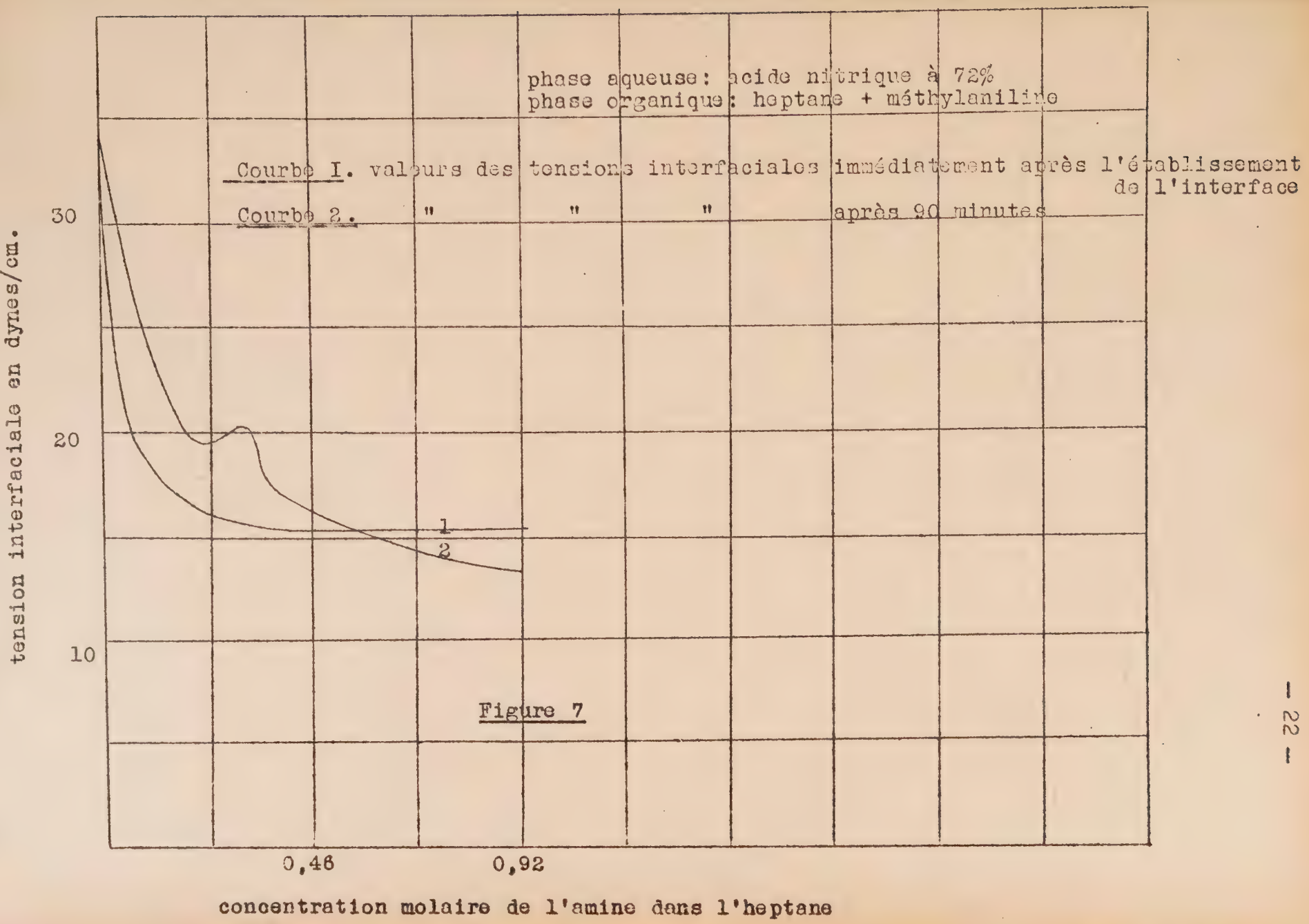

phase aqueuse: acide nitrique à 72%
phase organique: heptane + méthylaniline
Courbe I. valeurs des tensions interfaciales immédiatement après l'établissement de l'interface
Courbe 2. " " " après 90 minutes
30
20
10
1
2
tension interfaciale en dynes/cm.
0,46
0,92
concentration molaire de l'amine dans l'heptane

Figure 7

Au lieu d'ajouter la méthylaniline à l'hydrocarbure et établir ensuite l'interface avec de l'acide nitrique à 36 %, ajoutons celle-ci à l'acide et établissons l'interface avec l'hydrocarbure. Ce mode operatoire doit rendre compte du rôle joué par l'hydrocarbure dans la réaction. Les résultats des mesures de tension interfaciale effectuées dans ces conditions sont portés en fonction du temps pour diverses concentrations en amine. (figure 8). On voit que les valeurs relevées après 2 heures de réaction sont égales à celles trouvées après le même temps (à concentration égale en amine), lorsque l'amine est dissoute dans l'hydrocarbure. Mais on remarque qu'au temps t = 30 minutes, l'équilibre réactionnel, traduit par un palier des courbes, est déjà atteint. Il semble que l'hydrocarbure ne fait que modérer la production de nouveaux composés chimiques, en ne laissant diffuser l'amine à l'interface qu'au fur et à mesure de sa disparition par réaction avec l'acide. Ces nouveaux composés chimiques ayant une influence comparable sur la tension seraient les mêmes dans les deux sortes d'essai. La courbe de la figure 9, où les valeurs des tensions interfaciales enregistrées après 90 minutes sont portées en ordonnées et les concentrations Molaires de la méthylaniline en abscisses, révèle la présence d'un palier correspondant à 0,09-0,18 mole d'amine par litre. Il est comparable à celui de la courbe 2 de la figure 5 qui apparait, pour les concentrations 0,09-0,13 mole/litre et il est logique de penser que son origine soit la même.

Considérons maintenant le cas d'une phase aqueuse constituée par de l'acide à 36 % mis en contact avec de l'heptane contenant des quantités variables de diméthylaniline.

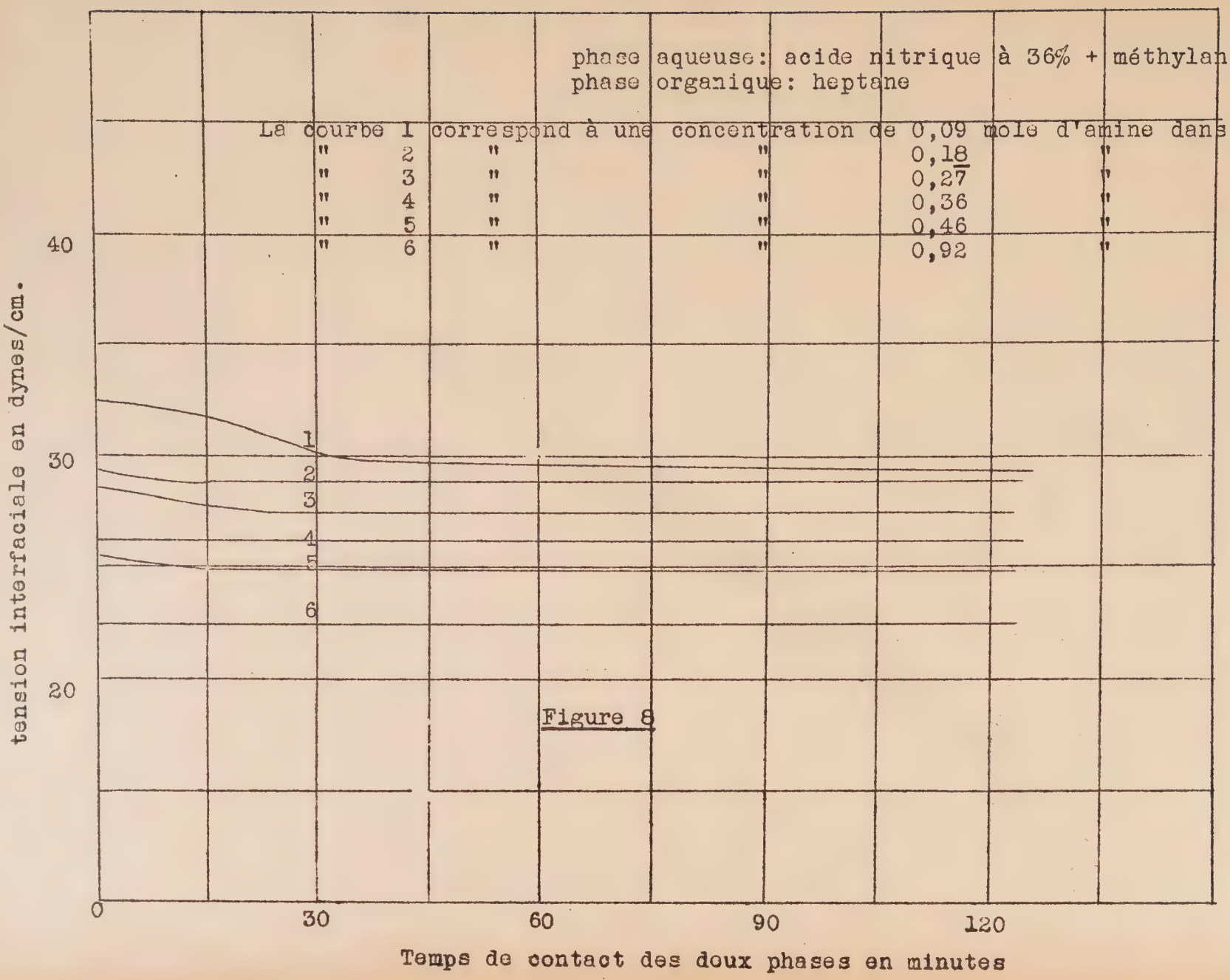

phase aqueuse: acide nitrique à 36% + méthylaniline
phase organique: heptane
La courbe 1 correspond à une concentration de 0,09 mole d'amine dans l'acide
" 2 " " 0,18 "
" 3 " " 0,27 "
" 4 " " 0,36 "
" 5 " " 0,46 "
" 6 " " 0,92 "
tension interfaciale en dynes/cm.
40
30
20
0
30
60
90
120
1
2
3
4
5
6
Temps de contact des doux phases en minutes

Figure 8

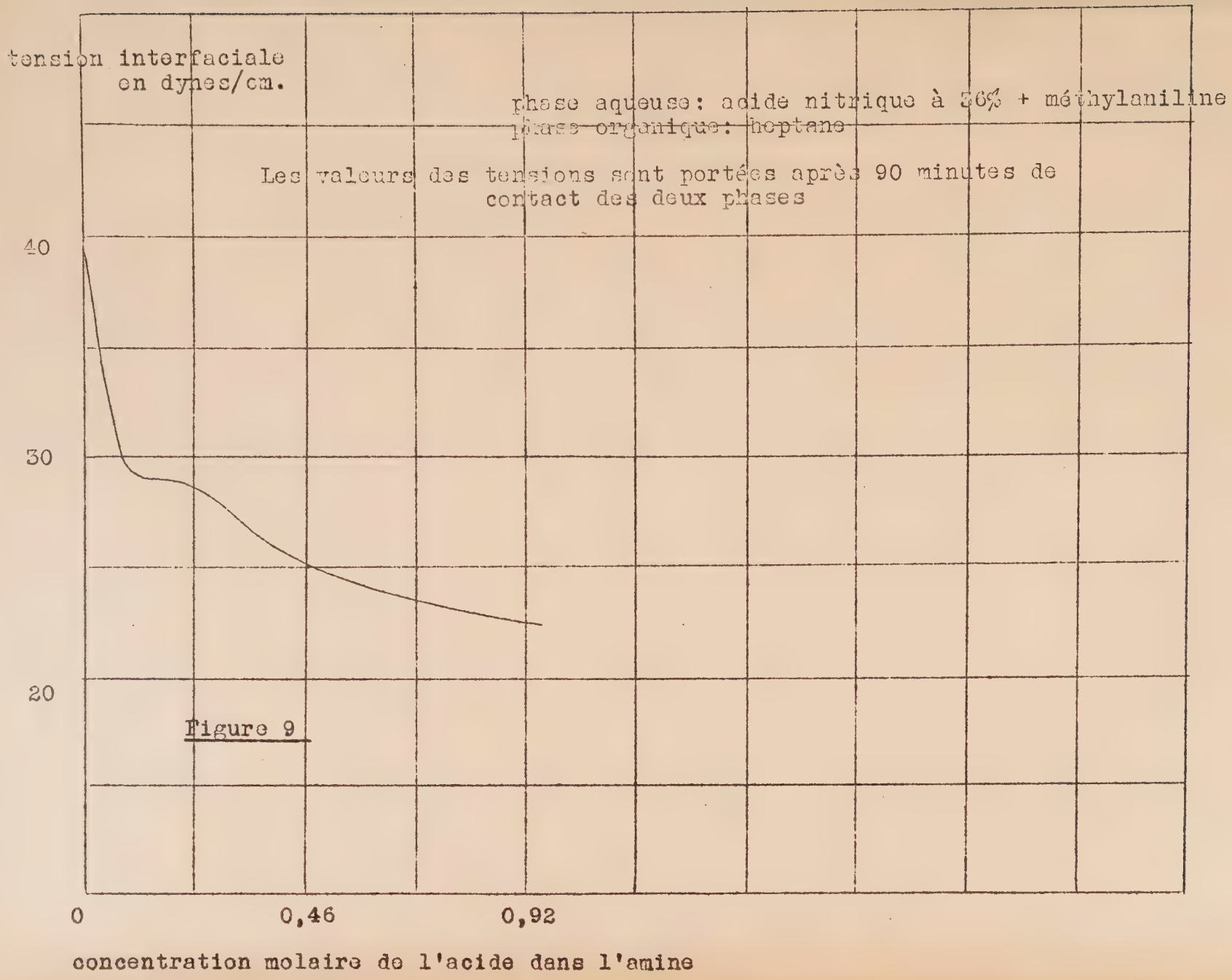

tension interfaciale
en dynes/cm.
phase aqueuse: acide nitrique à 86% + méthylaniline
phase organique: heptane
Les valeurs des tensions sont portées après 90 minutes de contact des deux phases
40
30
20
0
0,46
0,92
concentration molaire de l'acide dans l'amine

Figure 9

La solution nitrique se colore au bout de quelques minutes en orange, puis en rouge et des cristaux se forment. La phase organique devient verdâtre. Il n'est pas possible de suivre l'évolution de la réaction avec de l'acide nitrique à 72 %, car des goudrons apparaissent assez rapidement. Les courbes de la figure IO obtenues de la même manière que celles des figures 4 et 6, ne présentent pas d'anomalie et indiquent pour les diverses concentrations envisagées une chute de tension au cours du temps jusqu'à un palier qui remonte en pente douce. Cependant, la courbe 2 de la figure II tracée en portant, en fonction du temps, les résultats des mesures effectuées après 90 minutes de contact, présente une allure identique à celle observée dans les mêmes conditions avec la méthylaniline. La remontée de tension pour les concentrations 0,23-0,30 mole/litre d'amine, peut s'interpréter par l'apparition, dans le milieu, de produits de réaction autres que le nitrate. En effet, nous avons vu se développer dans la solution nitrique des cristaux oranges, alors que les nitrates de diméthylaniline et des autres amines utilisées sont solubles (I2).

Les différents résultats acquis au cours de cette étude tensiométrique nous permettent d'envisager l'interprétation de certains phénomènes.

Tout d'abord, nous avons constaté, lorsque des amines sont dissoutes dans l'heptane que la présence d'acide nitrique dans la phase aqueuse abaisse la tension interfaciale mesurée après un temps très court de contact des deux phases. Suivant la nature des amines, l'apparition d'un palier, traduisant un équilibre interfacial, a lieu pour des valeurs différentes de leur concentration.

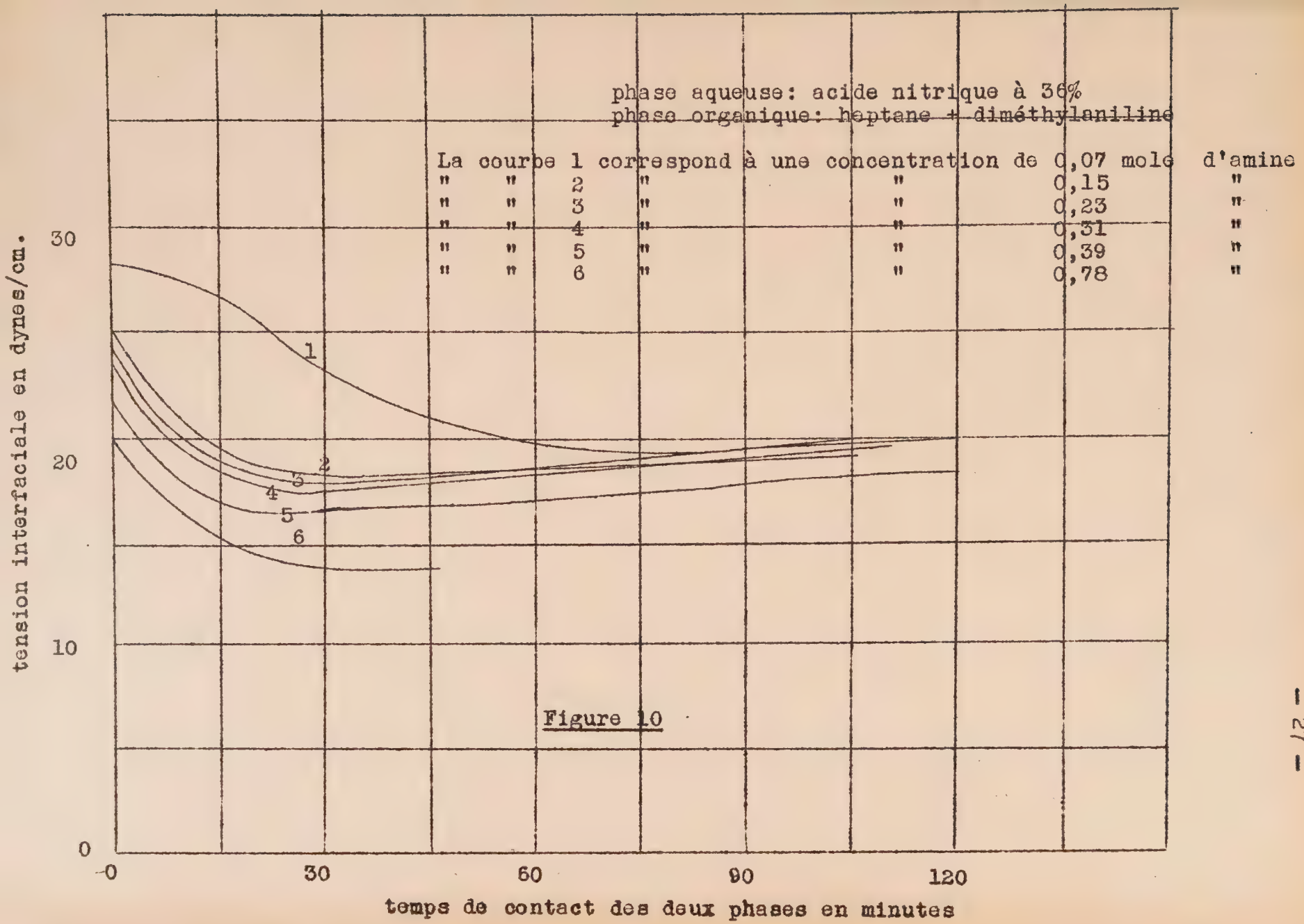

phase aqueuse: acide nitrique à 36%
phase organique: heptane + diméthylaniline
La courbe 1 correspond à une concentration de 0,07 mole d'amine
" " 2 " " 0,15 "
" " 3 " " 0,23 "
" " 4 " " 0,31 "
" " 5 " " 0,39 "
" " 6 " " 0,78 "
tension interfaciale en dynes/cm.
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
0
30
60
90
120
temps de contact des deux phases en minutes

Figure 10

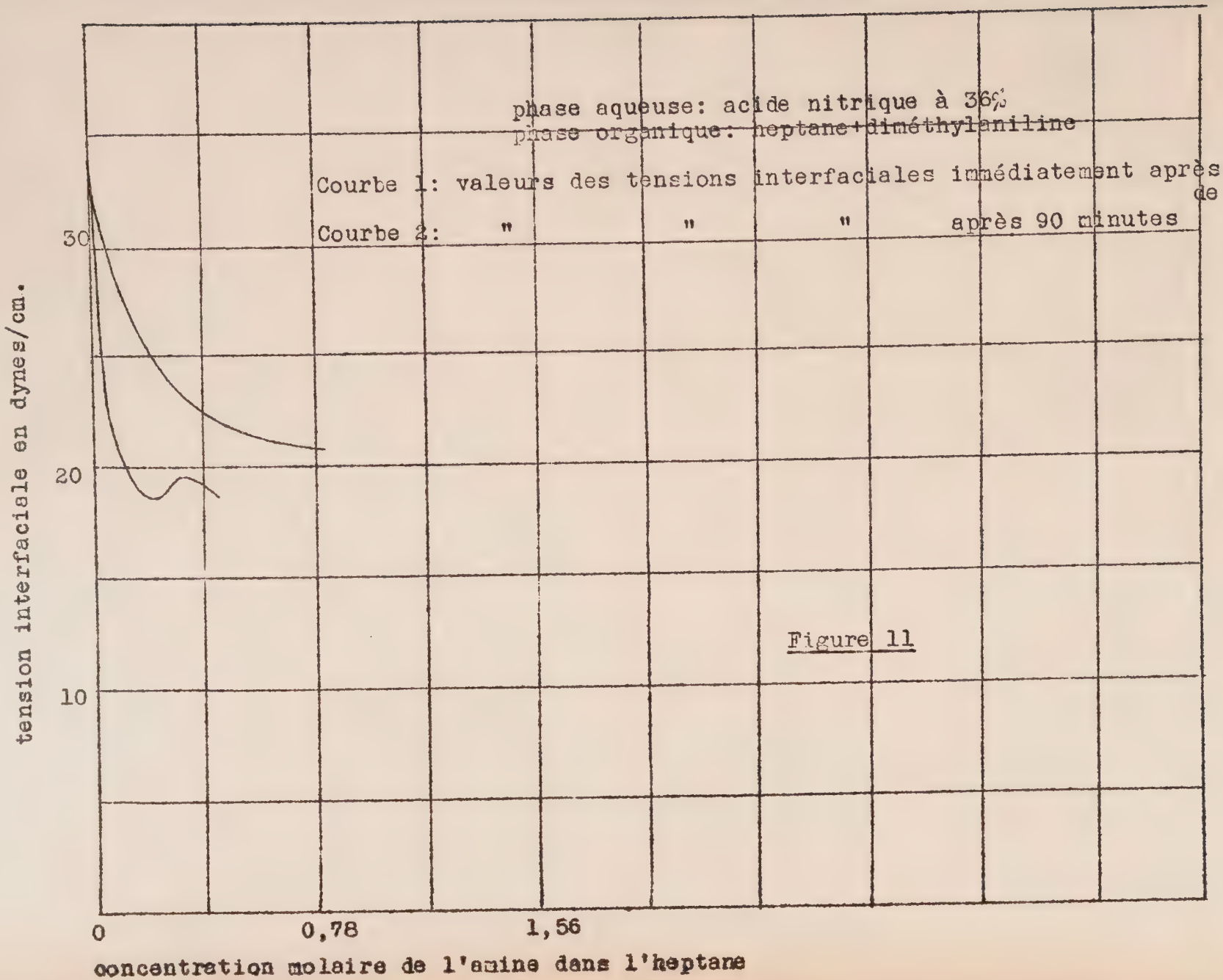

phase aqueuse: acide nitrique à 36%
phase organique: heptane+diméthylaniline
Courbe 1: valeurs des tensions interfaciales immédiatement après l'établi de l'interf
Courbe 2: " " " après 90 minutes
30
20
10
tension interfaciale en dynes/cm.
0
0,78
1,56
concentration molaire de l'amine dans l'heptane

Figure 11

Il semble que l'on puisse établir une relation entre l'état d'ionisation de l'amine et la présence de ce palier, à savoir que l'équilibre est atteint pour des concentrations en amine d'autant plus faibles que leur pK est plus petit. Nous pensons que dans de telles conditions, le nitrate d'amine a pu seul se former, saturer l'interface, l'excès passant en solution dans la phase aqueuse. Les courbes des figures I, 2 et 3 traduiraient son comportement à l'interface.

Ensuite, lorsque la réaction entre l'amine et l'acide se poursuit, ce qui se traduit entre autres par une évolution de la teinte, il est logique d'envisager la formation de composés nouveaux, vraisemblablement de produits d'oxydation de l'amine. Nous avons rendu ceux-ci responsables des paliers ou des anomalies rencontrés dans les courbes d'évolution des tensions interfaciales, en fonction du temps.

Nous constatons également que les tensions augmentent en fonction du temps dans le cas de la méthylaniline et diminuent dans le cas de la diméthylaniline. A notre avis, la métylaniline réagirait d'abord avec son hydrogène libre pour former éventuellement des composés d'oxydation. L'orientation des nouvelles molécules à l'interface serait la même que celle de l'amine provenant de l'ionisation du nitrate, c'est-à-dire le groupement $-\overset{|}{N}-CH_3$ tourné vers la phase aqueuse. La présence de ces nouvelles individualités chimiques aurait pour effet d'augmenter la valeur de la tension interfaciale et les points singuliers signalés sur les courbes des figures 5, 7 et 9 pourraient s'expliquer par une réaction plus complète donnant naissance à ces individualités en quantité suffisante pour influer sur la tension.

Avec la diméthylaniline, ce serait l'hydrogène en para qui réagirait en premier lieu. L'orientation des nouvelles molécules à l'interface serait inversée par rapport à la position occupée dans le cas du nitrate ionisé, c'est-à-dire le groupement $-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ tourné vers la phase organique. Ce phénomène se traduirait alors par un abaissement de tension. Les points singuliers signalés sur la courbe de la figure II correspondraient à une réaction très poussée, provoquant la rupture d'un radical CH_3. La montée de tension s'interprèterait par un nouveau retournement de la molécule.

Après avoir attribué à des composés chimiques autres que les nitrates d'amine les influences observées sur la tension interfaciale, nous avons jugé nécessaire de déterminer leur nature, et, éventuellement, leur concentration. Nous avons fait appel à une technique analytique permettant, d'une part, de travailler pour de très faibles concentrations de corps à doser, d'autre part, d'effectuer des essais assez rapidement pour suivre l'évolution des produits formés et leur transformation éventuelle. La polarographie nous a paru répondre à ces conditions.

-o-o-o-o-o-o-o-

D E U X I E M E P A R T I E.

CHAPITRE I

Technique expérimentale et conditions de travail.-

L'analyse polarographique, par sa simplicité, sa rapidité et la précision des résultats qu'elle permet d'obtenir pour des concentrations et des quantités très faibles de réactif, nous a semblé la meilleure méthode d'identification et de dosage des individualités chimiques dans le milieu complexe qui nous occupe ; celui-ci est en effet très acide et oxydant. Il renferme, outre un nitrate, des produits d'oxydation de l'amine dont des dérivés nitrosés et nitrés vraisemblablement. Ces derniers, si la réaction n'est pas totale se trouvent en faible quantité, les essais portent sur 20 Cm3 de solution nitrique de l'amine, dont la concentration est de l'ordre de 0,5 à I mole/litre.

L'examen polarographique des mêmes dérivés que ceux dont on soupçonne la présence, mais préparés par synthèse, peut nous renseigner sur la nature des produits apparus au cours de l'évolution de la réaction, par comparaison des résultats analytiques obtenus dans les deux cas.

Les matières premières ayant servi pour la réalisation de ce travail sont identiques à celles mentionnées dans la première partie du mémoire. L'analyse polarographique a nécessité de plus, l'emploi des produits suivants :

- un électrolyte de support à base d'o-phtalate acide de potassium 0,2 M et de soude 0,2 M (le mélange constituant un tampon de pH 4 ([I3])

- une solution aqueuse de gélatine à I % pour supprimer les maxima des vagues polarographiques enregistrées.

- de l'alcool éthylique à 98 % pour empêcher la précipitation de l'acide O-phtalique au moment de l'addition de la prise d'essai fortement acide et éventuellement pour dissoudre des composés d'oxydation qui apparaissent lors de la réduction étudiée.

- de la N-nitrosoéthylaniline ($C_6H_5 - N{<}^{NO}_{C_2H_5}$ préparée selon la méthode proposée par Hepp pour la N-nitrosométhylaniline ([14]), du chlorhydrate de p-nitrosodiméthylamiline ($ON-C_6H_4N{<}^{CH_3}_{CH_3}$, ClH) préparé selon Wurster ([15]) de la paranitrodiméthylaniline ($O_2N-C_6H_4N{<}^{CH_3}_{CH_3}$) préparée selon Weber ([16]), en vue d'atudier leur comportement polarographique.

l'analyse polarographique s'effectue par application à une cellule électrolytique contenant les composés à analyser d'une différence de potentiel croissante dans le cas où l'électrode à gouttes fonctionne comme anode (oxydation) décroissante dans le cas où l'électrode est employée comme cathode (réduction). Un galvanomètre mesure la très faible courant de diffusion donné par l'ion à analyser (de l'intensité de ce courant est déduite sa concentration).

L'appareil qui a servi pour nos études est un polarographe de fabrication américaine, pourvu d'un équipement permettant un enregistrement photographique. La figure I2 représente le circuit électrique schématisé et les divers élements qui constitient le montage polarographique. Nous donnons ci-dessouc quelques détails relatifs à ceux-ci.

a) Partie électrique.- Le courant est fourni par une batterie de piles B dont la force électromotrice est de 6 volts. Une résistance P_I montée en série permet de fixer la valeur de la différence de potentiel maximum appliquée en fin d'analyse à la cellule polarographique.

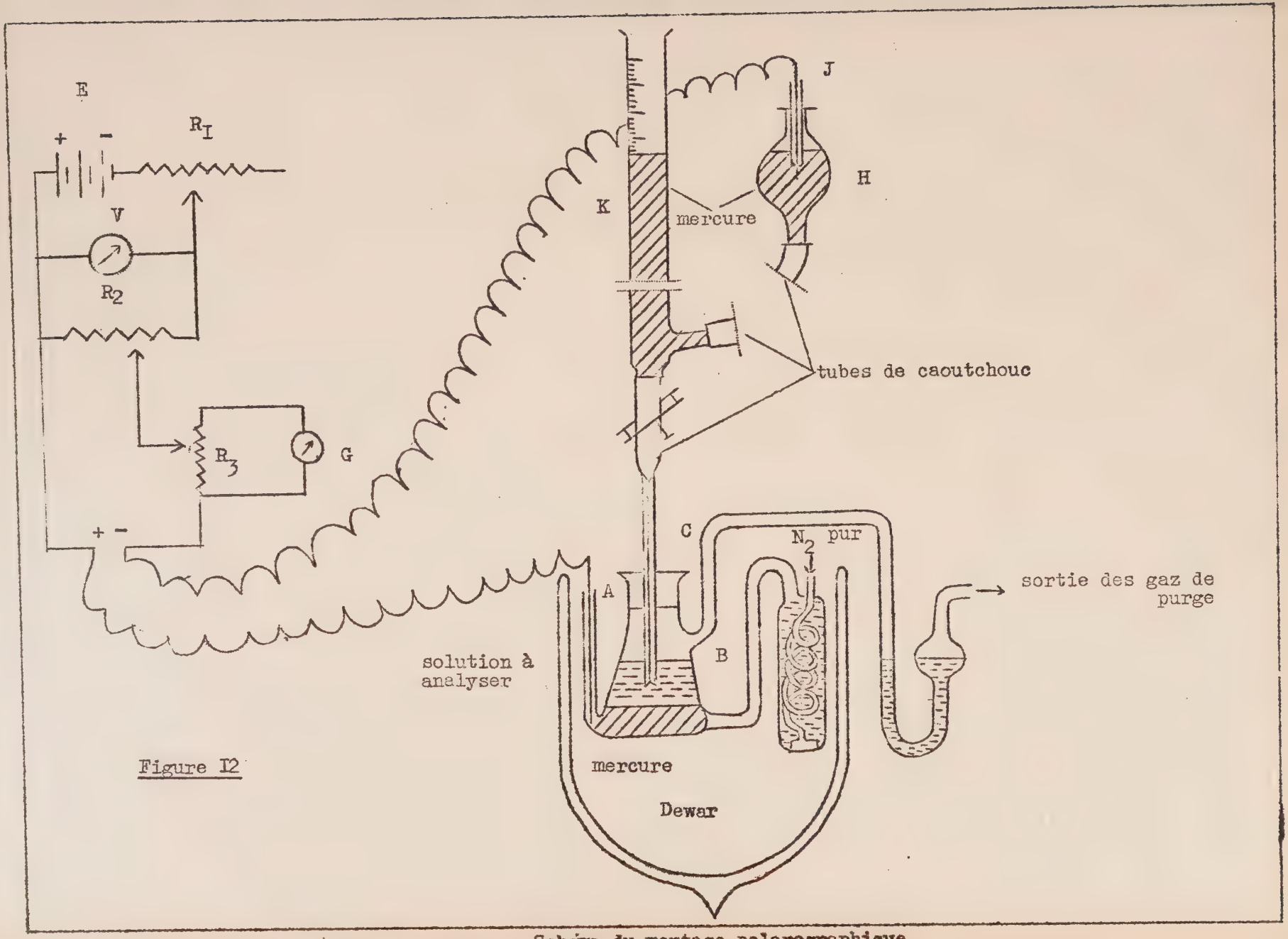


Figure I2

Schéma du montage polarographique

R_2 constitué par un fil de "résistance uniforme" solidaire d'un tambour entraîné régulièrement par un moteur électrique joue le rôle de diviseur de tension. Ainsi il est possible d'appliquer à la cellule une différence de potentiel croissant de 0 à la valeur limite fixée précédemment.

Les intensités à mesurer varient généralement de quelques dixièmes de micro-ampères à quelques micro-ampères. Notre appareil est pourvu d'un galvanomètre G, à cadre mobile, et miroir plan. Une source lumineuse fournit un spot, réfléchi, grâce à un jeu de miroirs et dont une moitié tombe sur une échelle graduée, une autre sur la fente d'un tambour tournant auquel est fixé un papier photographique. Ce dispositif permet d'effectuer un enregistrement photographique, ou polarogramme et de suivre simultanément les déviations du spot. La sensibilité du galvanomètre est de 0,0008 micro-ampère par millimètre de déviation. Un jeu de résistance R_3 permet d'abaisser celle-ci graduellement jusqu'à 0,8 micro-ampère par millimètre.

b) Cellules. - Nous avons adopté le modèle classique, la tubulure latérale A pleine de mercure établit le contact électrique avec la cellule par l'intermédiaire d'un fil de platine soudé dans la paroi de verre. Par B est amené le gaz qui sert à purger la liqueur à analyser (il faut en effet débarasser celle-ci de l'oxygène dissous gênant dans l'interprétation du polarogramme) ; ce gaz est de l'azote purifié par passage sur de la tournure de cuivre à 350° C et saturé d'eau dans le barbotteur D, afin d'éviter les variations de concentration de la solution par évaporation. C est la tubulure de sortie des gaz, le tube de sûreté F empêche les rentrées d'air en maintenant une légère surpression d'azote.

c) Mercure. - Le mercure utilisé doit être exempt de tout cation ou anion, leur présence donnant lieu à des vagues de réduction qui gênent considérablement l'interprétation des résultats. De plus, des particules solides risqueraient de boucher le capillaire, ou tout au moins de faire varier le débit du mercure, ce qui est incompatible avec l'obtention de bons résultats. La méthode de lavage et de purification du mercure utilisée est la suivante :

Un lavage à l'acide nitrique à I5 % environ est suivi d'un lavage à l'eau et d'une filtration sur peau de chamois. Le mercure tombe en fines gouttes, grâce à un capillaire, dans une colonne remplie d'acide nitrique à I5 % environ, puis dans une colonne à eau distillée. Il est enfin séché dans une colonne d'acide sulfurique concentré. Il est alors stocké sous acide sulfurique concentré pendant un certain temps, avant d'être distillé sous vide deux fois.

Le mercure ainsi purifié n'est pas conservé plus de 2 ou 3 jours avant son emploi.

d) Capillaire.- Le mercure qui s'écoule par le capillaire L, est contenu dans un réservoir H, relié à une burette graduée K, par un tube en caoutchouc spécial. Ce dispositif permet de garder une pression constante sur le capillaire dont les caractéristiques sont les suivantes: longueur I5 cm, diamètre 0,03 mm, débit dans les conditions d'emploi, I,I36 milligramme/seconde. Le contact électrique est assuré par le tube J rempli de mercure.

e) Thermostat.- Nous avons adopté la température de 0° C afin d'être sûr que la réaction étudiée ne se poursuive pas lors de l'analyse.

f) Electrode de référence.- L'électrolyte de support étant toujours le même au cours des essais, nous avons une fois pour toutes déterminé la valeur du potentiel de la cathode, par rapport à l'électrode à calomel saturé à 25° C, avec le montage indiqué sur la figure I3.

Nous avons vu, lors des études tensiolmétriques que les produits de la réaction se comportaient d'une façon identique, aussi bien dans le cas d'une amine ajoutée directement a l'acide que dissoute dans l'hydrocarbure. Il est probable que les mêmes composés se sont formés dans les deux cas. Partant de cette observation, nous avons adopté le mode opératoire suivant en vue d'identifier les individualités apparues :

- l'addition de l'amine à l'acide s'effectue dans un Erlenmayer de 50 cm3 environ (x). La quantité de mélange réactionnel est de 20 cm3. Le récipient est maintenu à la température choisie pour l'expérience et les prises successives en vue de l'analyse sont de 0,5 cm3).

- la liqueur de la cellule polarographique est constituée par 4cm3 d'électrolyte de support, 0,5 cm3 d'alcool à 98 %, deux gouttes de solution de gélatine et la prise d'essai. La purge de la solution de support est réalisée avant l'addition de la prise d'essai. Nous l'avons évitée dans certains cas pour des raisons pratiques de rapidité, ou de complication trop grande de manipulation, mais il en est évidemment tenu compte dans l'examen des vagues polarographiques enregistrées.

(x) - Les concentrations des amines sont exprimées en molécule-gramme par litre de solution (acide + amine).

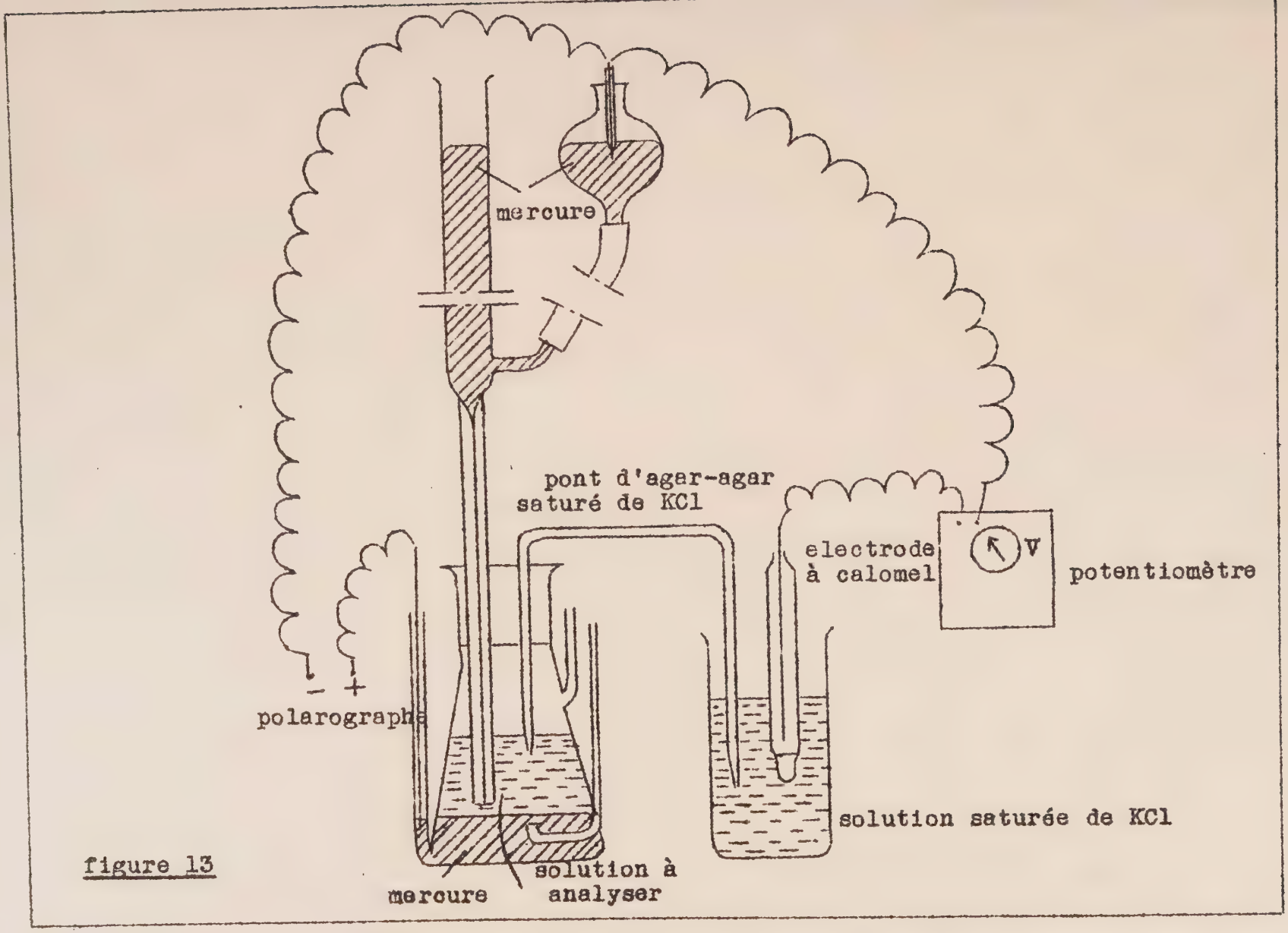


figure 13

Schéma de montage utilisé pour déterminer la valeur du potentiel de l'électrode à gouttes de mercure par rapport à l'electrode à calomel saturé

- Sur le polarogramme, les vagues sont identifiées par leur potentiel de demi-onde $E_{\frac{I}{2}}$ rapporté à l'électrode à calomel saturé à 25° C.

La verrerie utilisée doit être dans un parfait état de propreté. Elle est lavée selon la méthode indiquée pour les études tensiométriques.

Nous avons été limités dans nos expériences par l'apparition de cristaux ou la formation de goudrons. Il n'est en effet pas possible d'effectuer un prélèvement correct dans de telles conditions et la présence de particules solides dans la liqueur à analyser est incompatible avec un résultat correct. Malgré cela, un certain nombre de dosages ont pu être faits dans diverses conditions, et la précision à laquelle on doit s'attendre est de l'ordre de 3 à 4% pour des concentrations de l'ordre de 0,001 mole/litre.

-o-o-o-o-o-o-o-o-

CHAPITRE II

Identification des vagues polarographiques données par les produits d'oxydation des amines.

Avant de chercher à identifier les divers produits d'oxydation des amines, nous avons essayé de voir s'il était possible de suivre la disparition de l'acide nitrique au cours de la réaction oxydante (celui-ci donnant des dérivés nitrosés et nitrés entre autres). Les différentes méthodes de détermination polarographique de l'ion nitrique nous révèlent que celui-ci n'est dosable que dans des conditions très particulières, à savoir la présence d'électrolytes de support tels que des sels de magnésium, de calcium, de baryum, de lanthane ([17,18]), d'uranyle ou d'uranium ([19,20]). Nous avons effectué des essais dans ces conditions et nous avons constaté que la méthode était excellente. Mais il n'est pas possible d'obtenir des résultats satisfaisants, les variations de concentration consécutives aux réactions envisagées (nitrosation, nitration) sont si faibles par rapport à la concentration totale de l'acide que le dosage n'est pas assez sensible. En conséquence, nous avons effectué l'analyse des produits de réaction, avec l'électrolyte de support mentionné dans le chapitre précédent et l'ion nitrique ne donne pas de vague polarographique.

Les potentiels de réduction des corps organiques varient suivant le P_H et la nature du milieu dans lequel ils sont analysés ([21]) ; nous avons d'ailleurs observé ce fait pour certains composés nitrosés et nitrés et nous avons trouvé qu'il existe une relation linéaire entre le P_H et les potentiels de demi-onde (Pearson ([22]) a mis ce phénomène en évidence pour des dérivés nitrés aromatiques).

Malheurausement, les études polarographiques des individualités dont nous soupçonnons la formation dans les réactions envisagées, notamment des dérivés nitrosés et nitrés sont rares et insuffisantes.

C'est pourquoi nous avons préparé par synthèse les produits que nous pouvons prévoir et déterminé leurs constantes, c'est-à-dire leur potentiel de demi-onde et leur coefficent polarographique (la concentration du composé se déduit de cette dernière valeur par la mesure du courant de diffusion) dans les mêmes conditions que celles de l'analyse des prises d'essai. Il devient alors possible d'identifier les dérivés qui apparaissent au cours de l'évolution de la réaction entre l'acide nitrique et l'amine, par comparaison.

A - Identification des vagues polarographiques dans le cas de l'éthylaniline.-

Additionnons 2 cm3 d'éthylaniline et I8 cm3 d'acide nitrique à 36 % (la concentration de l'amine est de 0,79 mole/litre de solution, soit 0,79 mole pour 5,I7 molesd'acide). Après plusieurs heures de réaction à 2I°, effectuons une prise d'essai en vue d'une analyse. Nous relevons sur le polarogramme la présence de deux vagues très nettes, dont les potentiels de demi-onde ont respectivement pour valeur - 0,05 volt et - 0,88 volt (ces potentiels sont rapportés à l'électrode à calomel saturé à 25° C). Il reste à déterminer la nature des composés dont la réduction cathodique produit de telles vagues.

a) Origine de la vague polarographique dont le potentiel de demi-onde est - 0,88 volt.-

Des analyses faites après des temps de réaction variables nous ont montré que la vague $E_{\frac{I}{2}} = -0,88$ volt n'apparait qu'au moment où le mélange se colore en bleu-vert. La teinte passant ensuite au vert de plus en plus foncé, la hauteur de la vague augmente jusqu'à une certaine valeur. Nous avons songé à rendre responsable d'un tel phénomène la formation d'acide nitreux par réduction de l'acide nitrique. En effet, nous savons ([23]) que le paroxyde d'azote en milieu nitrique dilué, donne des colorations identiques à celles observées dans notre cas. Heyrovsky et Nejedly ([24]) indiquent que pour doser l'ion NO_2^- en présence de l'ion NO_3^-, il suffit d'opérer en milieu acide fort (ceux-ci décomposent l'acide nitreux en libérant NO, qui est réductible à la cathode à gouttes de mercure sans l'intervention des ions polyvalents nécessaires pour le dosage de l'ion NO_3^-. Le pH auquel nos analyses sont effectuées étant de 0,3, l'étalonnage (l'électrolyte de support étant de l'HCl N/10) fournissant la valeur - 0,95 volt pour le potentiel de demi-onde de la réduction de NO, nous pourrions en conclure que le mélange réactionnel contient de l'acide nitreux. Mais une purge de la liqueur de la cellule polarographique à l'azote, qui normalement doit chasser NO, laisse la vague enregistrée inaltérée. Ceci montre que la déduction précédente est erronée. On peut alors penser que la réduction de l'acide nitrique est modérée et que l'acide nitreux formé réagit avec l'amine non oxydée pour engendrer un dérivé nitrosé tel que $C_6H_5-N\begin{smallmatrix}NO\\C_2H_5\end{smallmatrix}$ Ce dérivé, préparé par synthèse et dissous dans de l'alcool éthylique à 98 % a été étudié polarographiquement dans les conditions de l'analyse de la solution à étudier (c'est-à-dire même électrolyte de support et même pH obtenu par la présence d'acide nitrique dans le milieu). Nous avons ainsi relevé une vague de réduction dont le potentiel $E_{\frac{I}{2}}$ est - 0,86 volt. (Courbe I de la figure I4).

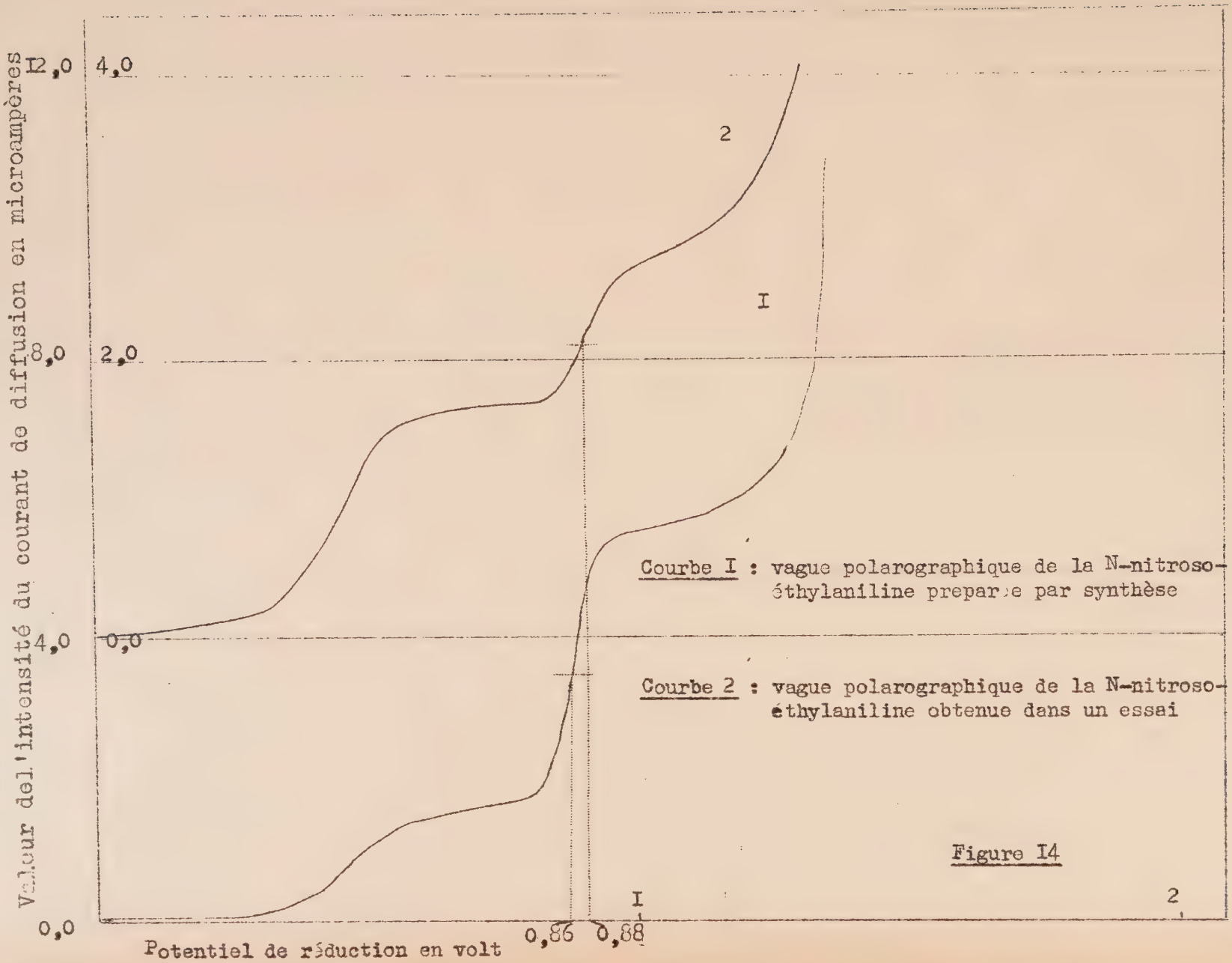

Valeur de l'intensité du courant de diffusion en microampères
12,0
8,0
4,0
0,0
4,0
2,0
0,0
2
I
Courbe I : vague polarographique de la N-nitroso-éthylaniline preparée par synthèse
Courbe 2 : vague polarographique de la N-nitroso-éthylaniline obtenue dans un essai
I
2
0,86
0,88
Potentiel de réduction en volt

Figure I4

La concordance entre les deux valeurs - 0,86 et - 0,88 est suffisante pour que l'on soit en mesure d'affirmer que la vague de réduction dont le potentiel de demi-onde est de - 0,88 volt correspond à la présence de N- nitrosoéthylaniline dans le mélange réactionnel. Sa concentration maximum (déterminée par un étalonnage avec une quantité connue de ce composé) est de 3 10^{-3} mole environ.

b) Origine de la vague polarographique dont le potentiel de demi-onde est - 0,05 volt.

Nous avons constaté que cette vague n'apparait qu'après 90 minutes de réaction au moins et nous avons pensé que nous avions affaire à un composé d'oxydation de la N-nitrosoéthylaniline et plus particulièrement de la N-nitroéthylaniline. Un tel dérivé n'a pas été préparé, mais les potentiels de demi-onde de la p-nitrosodiméthylaniline, du nitro-benzène (25), de l'o-nitrophénol qui ont respectivement pour valeur - 0,II volt (pH=0,3), - 0,I6 volt (pH=0,5) et - 0,23 volt (pH=2,0) nous permettent d'envisager cette hypothèse. De plus, la hauteur de la vague considérée croît dans le temps, parallèlement à une diminution de la hauteur de la vague dont le potentiel de demi-onde est -0,88 volt. La vague à - 0,88 volt disparait au bout de 24 heures. Ce phénomène s'explique par la transformation d'une substitution en une autre (le groupement NO de la N-nitrosoéthylaniline passant à l'état de NO2) et non par l'apparition sur la molécule d'un nouveau groupement, NO en position para par exemple, auquel cas nous aurions à -0,88 volt une vague traduisant la réduction du NO fixé sur l'azote.

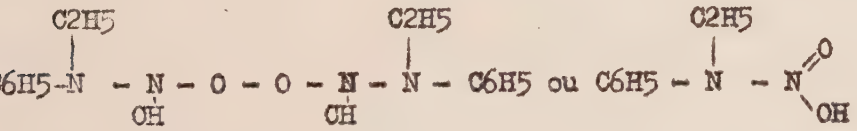
Constatant à l'aide de prises d'essai effectuées après 24 heures de réaction que seule la vague de réduction de la N-nitroéthylaniline est présente,

nous en concluons que ce composé ne se réduit pas par l'intermédiaire du dérivé N-nitrosé. Etudions alors le comportement de la N-nitroéthylaniline à la cathode à gouttes de mercure. Sa réduction se révélant irreversible, la pente de la droite $\log \frac{I}{Id-I} = f(E)$ (Id est le courant de diffusion maximum et I le courant de diffusion en un point de la vague correspondant à E volt) ne nous permet pas d'en déduire le nombre d'électrons impliqués. Cependant la formule d'Ilkovic[26] :

$$Id = 605\, n\, C\, D^{\frac{I}{2}}\, m^{\frac{2}{3}}\, t^{\frac{I}{6}}$$

dans laquelle Id est le courant de diffusion maximum, n le nombre d'électrons intervenant dans la réduction, C la concentration du composé en millimole/litre, D son coefficient de diffusion, m le débit du capillaire en milligrammes de mercure/seconde et t le temps de chute des gouttes en secondes, nous a fourni pour n la valeur 2. La N-nitrosoéthylaniline se réduirait ainsi au stade $C_6H_5-N\begin{matrix}/C_2H_5\\ \backslash NHOH\end{matrix}$ et le calcul électronique effectué pour la N-nitroéthylaniline sur les mêmes bases que celles indiquées ci-dessus donne pour n la valeur I ; il faudrait alors envisager la formation d'un composé intermédiaire stable dans les conditions d'analyse tel que :

$$C_6H_5-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{N}-\underset{\underset{OH}{|}}{N}-O-O-\underset{\underset{OH}{|}}{N}-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{N}-C_6H_5 \quad \text{ou} \quad C_6H_5-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{N}-N\begin{matrix}=O\\ \backslash OH\end{matrix}$$



B - <u>Identification des vagues polarographiques dans le cas de la diméthylaniline.</u>

Des analyses polarographiques effectuées sur le milieu réactionnel constitué par 2 cm3 de diméthylaniline et de I8 cm3 d'acide nitrique à 36 % (soit 0,79 mole d'amine pour 5,I7 d'acide) révèlent la présence de deux vagues dont les potentiels de demi-onde ont pour valeur - 0,II volt et - 0,95 volt.

Comme dans le cas de l'éthylaniline, une partie de l'amine doit être oxydée et l'acide nitreux apparu doit donner naissance à un dérivé p-nitrosé, se transformant en dérivé p-nitré par oxydation ultérieure. La p-nitrosodiméthylaniline et la p-nitrodiméthylaniline ont été préparées par synthèse et étudiées polarographiquement dans les mêmes conditions que celles de l'analyse. Elles ont le même potentiel de demi-onde, - 0,II volt. Il n'est donc pas possible de déceler séparément l'un ou l'autre des composés envisagés.

La vague dont le potentiel de demi-onde est - 0,95 volt correspond à la présence d'acide nitreux dans le milieu, ce qui impliquerait une intensité d'oxydation de l'amine assez grande.

La formation rapide de cristaux ne permet pas d'entreprendre une étude cinétique de l'évolution des réactions mentionnées ci-dessus.

Les différents résultats acquis au cours des analyses polarographiques nous ont permis de caractériser les individualités chimiques apparues lors de la réaction oxydante de l'acide nitrique sur les amines. Nous avons ainsi pu identifier des dérivés nitrosés et nitrés dans le cas de l'éthylaniline et de la diméthylaniline. Il est vraisemblable que ceux-ci se forment également avec la méthylaniline et la diéthylaniline. Malheureusement, la présence de goudrons dans le milieu, même en suspension très fine (bien que n'altérant pas la valeur d'une mesure de tension superficielle) ou le développement de cristaux, nous ont gênés considérablement dans la poursuite de nos recherches. Il faudrait envisager des conditions tout à fait différentes de celles réalisées dans le présent travail pour mettre en évidence les composés identifiés et déterminer

leur concentration dans les circonstances où nous avons relevé des anomalies sur les courbes tensiométriques.

En considérant l'évolution de la formation de la N-nitrosoéthylaniline et sa transformation en N-nitroéthylaniline, nous avons pensé qu'il serait opportun d'entreprendre une étude cinétique de ces réactions pour en déterminer leur nature.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

CHAPITRE III

Etude cinétique de la formation de N-nitrosoéthylaniline et de N-nitroéthylaniline.

Pour réliser cette étude, nous avons entrepris des analyses polarographiques sur des prises d'essai effectuées après des temps variables au sein d'un mélange réactionnel maintenu à des températures différentes et constitué par 2 cm3 d'éthylaniline et I8 cm3 d'acide nitrique à 36 %, (soit 0,79 mole d'amine pour 5,I7 d'acide). Les résultats obtenus pour les températures de 0-I4-2I et 25° C sont indiqués ci-dessous :

Essais à 0°C - Le mélange réactionnel maintenu à 0° C, au moyen de glace fondante, pendant plusieurs heures, demeure incolore et les polarogrammes ne révélant pas de vague caractéristique, nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas oxydation dans ces conditions.

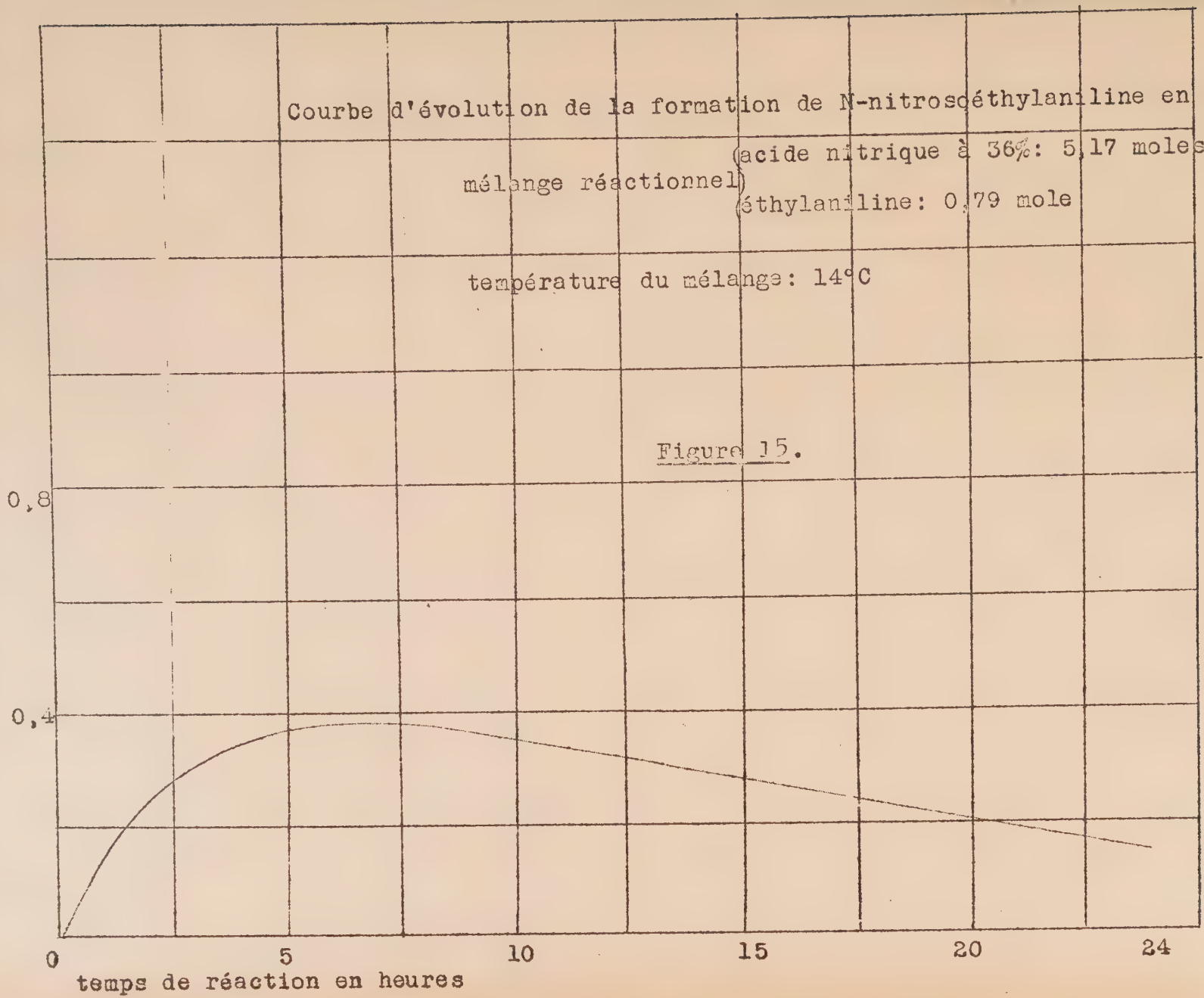
Essais à I4° C - Le bain thermostatique est constitué par de l'eau. Après une période d'induction de 30 minutes environ, la liqueur se colore en bleu-vert, puis en vert de plus en plus foncé (ce phénomène avait d'ailleurs été observé lors des études tensiométriques). Si nous effectuons des prélèvements, nous remarquons que la vague polarographique correspondant à la présence de N-nitrosoéthylaniline dans le milieu réactionnel n'apparait que lorsque les colorations se développent. Des analyses faites toutes les 60 minutes et pendant 4 heures nous ont permis de tracer la courbe de la figure I5 en portant en ordonnées la valeur du courant de diffusion en micro-ampères et en

Courbe d'évolution de la formation de N-nitrosoéthylaniline en fonction du temps

mélange réactionnel (acide nitrique à 36%: 5,17 moles
éthylaniline: 0,79 mole)

température du mélange: 14°C

Figure 15.



valeur de l'intensité du courant de diffusion en microA.

valeur de l'intensité du courant de diffusion en microA.

abscisses les temps de réaction, période d'induction déduite (le temps t-0 sur le graphique correspond à l'apparition de la coloration). On constate que la quentité de N-nitrosoéthylaniline croît avec le temps jusqu'à 5 ou 6 heures de réactionenviron, puis diminue ; après 24 heures, elle est assez faible et il est vraisemblable qu'elle s'annule après un temps plus ou moins long, car nous enregistrons une vague traduisant la formation de N-nitroéthylaniline. L'évolution de ces réactions est trop lente pour que nous puissions la suivre correctement.

A l'aide d'un étalonnage réalisé par mesure de l'intensité du courant de diffusion donné par une quantité connue de N-nitrosoéthylaniline, nous avons établi que 0,4 micro-ampère correspondent à une concentration de 10^{-3}, molécule-gramme du composé par litre (cette relation est valable pour tous les essais).

Essais à 21° C - Cette température est maintenue constante à $\pm$ 0,5° C dans une étuve biologique. Comme pour les essais à 14° C, nous avons observé une période d'induction avant la coloration du milieu réactionnel. Elle n'est plus que de 10 à 20 minutes et sa variation est due à l'irrégularité de l'addition de l'amine et à l'impossibilité d'éviter des échauffements locaux au cours de cette opération. C'est pourquoi, nous avons pris pour point de départ, dans le tracé des courbes, le moment où la coloration se produit. Les mesures sont ainsi reproductibles. Les polarogrammes montrent que la vague correspondant à la présence de N-nitrosoéthylaniline dans le mélange n'apparait que lorsque celui-ci se colore. Après 90 minutes environ de réaction (la période d'induction est toujours déduite lorsque nous mentionnons des temps de réaction), nous pouvons enregistrer la vague polarographique qui met

en évidence la formation de N-nitroéthylaniline (courbe 8 de la figure I8). Il a fallu échelonner les prises d'essai d'une part sur plusieurs heures pour suivre l'évolution du composé nitré, et, d'autre part, sur quelques minutes pour suivre celle du nitrosé.

Nous avons porté dans les figures I6, I7, I8, I9 et 20, les différentes vagues polarographiques enregistrées après des temps variables de réaction. Les résultats analytiques obtenus sont consignés dans le tableau I et les numéros des courbes correspondent aux points mentionnés. Les courbes A et B de la figure 2I, représentent respectivement la production de N-nitrosoéthylaniline et de N-nitroéthylaniline en fonction du temps de réaction. (les points correspondant également aux courbes précédentes).

Nous avons porté en abscisses, les temps de réaction en heures et en ordonnées les valeurs des courants de diffusion mesurés en micro-ampères. Dans le cas de la N-nitroéthylaniline, étant donné son comportement polarographique étudié dans le chapitre précédent, il faut multiplier ces valeurs par 2 pour avoir la correspondance établie dans le cas de la N-nitrosoéthylaniline, à savoir que 0,4 micro-ampère équivaut à 10^{-3} mole du composé. Remarquons que la concentration du dérivé nitrosé croît rapidement avec le temps jusqu'à une valeur maximum de 3,3 10^{-3} mole atteinte après 3 h 30 de réaction. Elle diminue ensuite pour s'annuler au bout de 24 heures. Simultanément, la concentration du dérivé nitré n'a cessé d'augmenter depuis son apparition.

L'ensemble de ces phénomènes traduit la formation d'une individualité chimique dans le milieu réactionnel et son passage à un état d'oxydation supérieur. La nitration aurait donc lieu, comme le pense Lang dans son étude

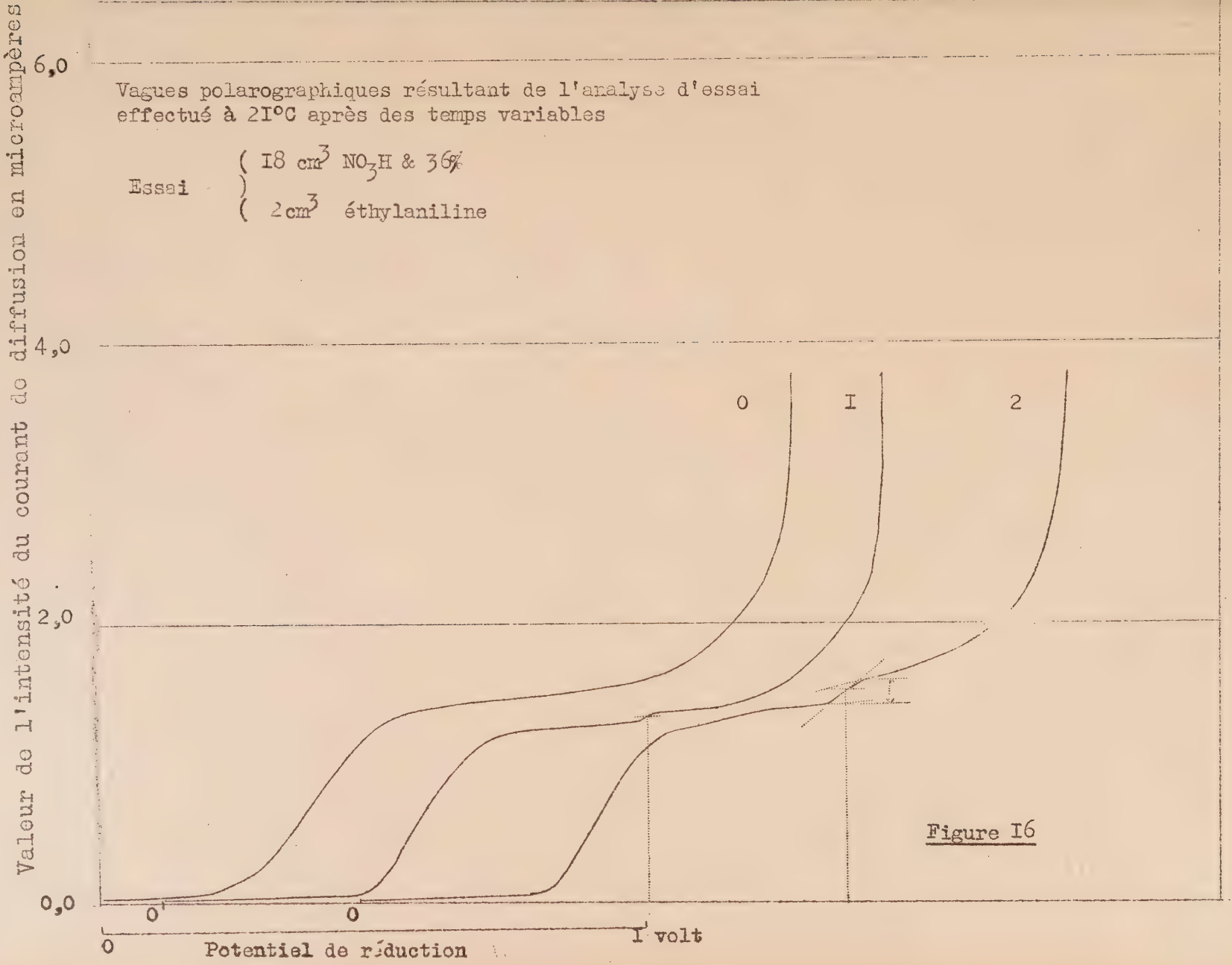

Valeur de l'intensité du courant de diffusion en microampères
6,0
4,0
2,0
0,0
Vagues polarographiques résultant de l'analyse d'essai effectué à 21°C après des temps variables
Essai
(18 cm3 NO3H à 36%
(2 cm3 éthylaniline
0
1
2
0'
0
0
1 volt
Potentiel de réduction

Figure 16

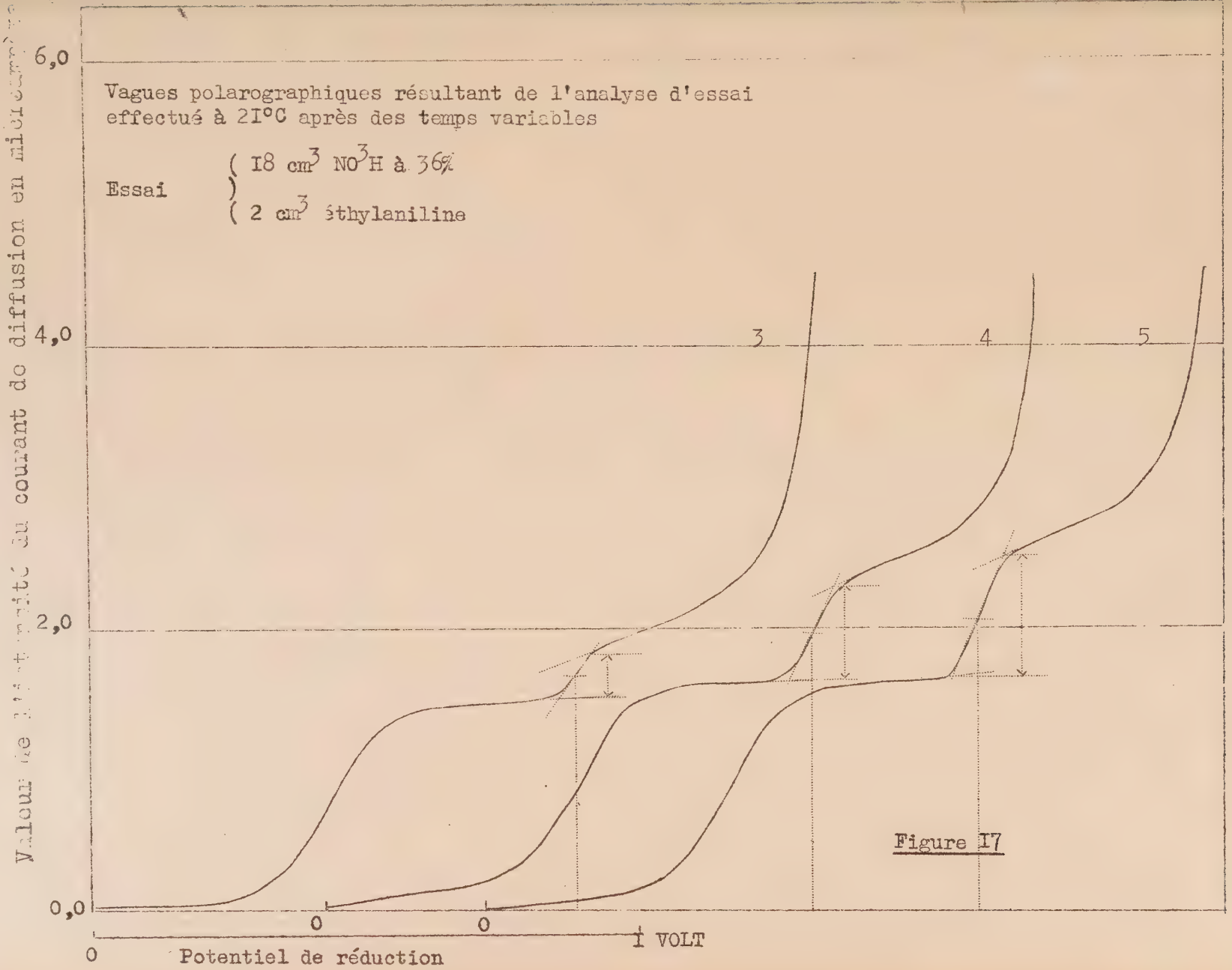

Vagues polarographiques résultant de l'analyse d'essai
effectué à 21°C après des temps variables
Essai
(18 cm3 NO3H à 36%
)
(2 cm3 éthylaniline
6,0
4,0
2,0
0,0
3
4
5
0
0
0
1 VOLT
Potentiel de réduction

Figure 17

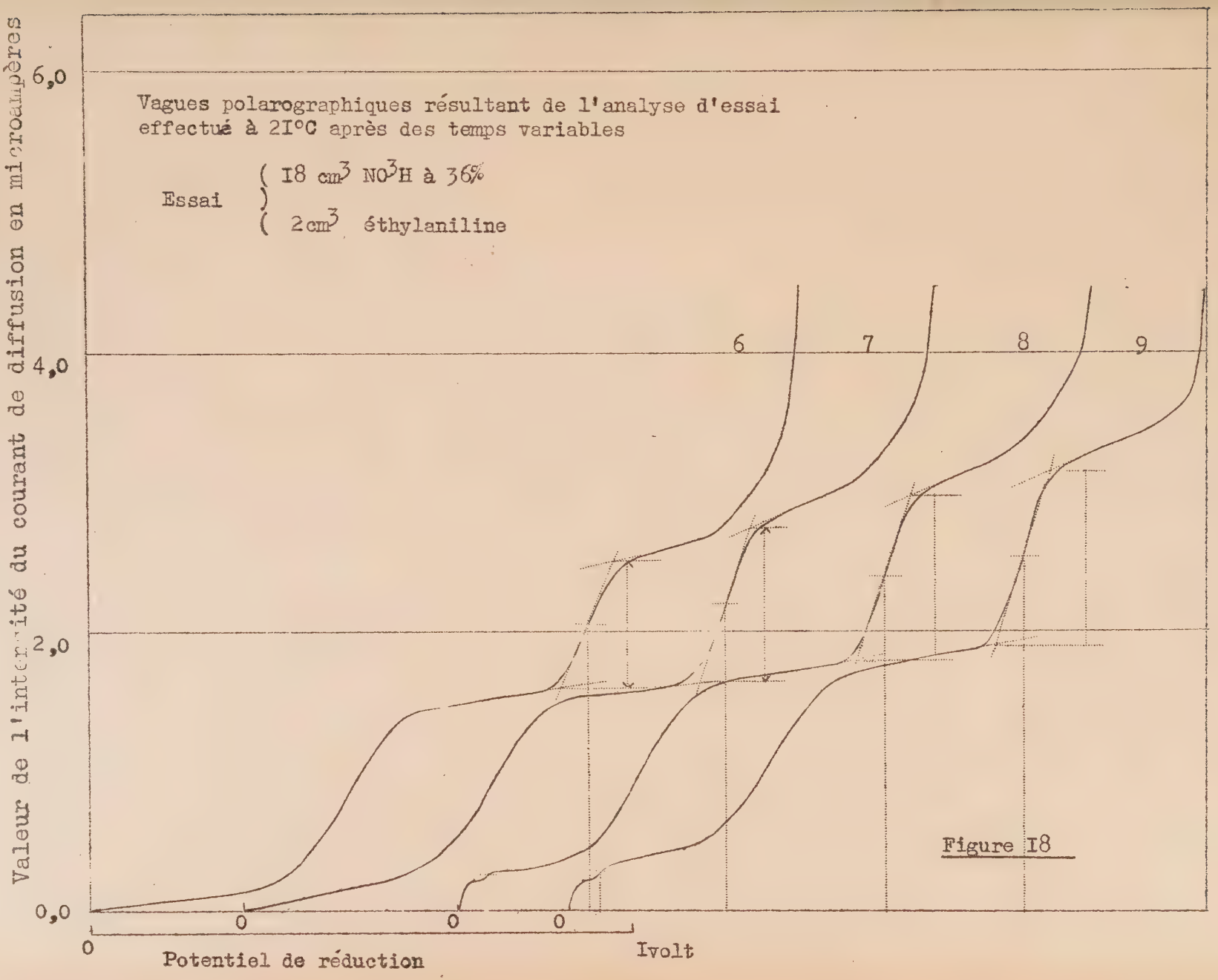

Vagues polarographiques résultant de l'analyse d'essai
effectué à 21°C après des temps variables
Essai
18 cm3 NO3H à 36%
2cm3 éthylaniline
Valeur de l'intensité du courant de diffusion en microampères
6,0
4,0
2,0
0,0
6
7
8
9
0
0
0
0
Potentiel de réduction
1volt

Figure 18

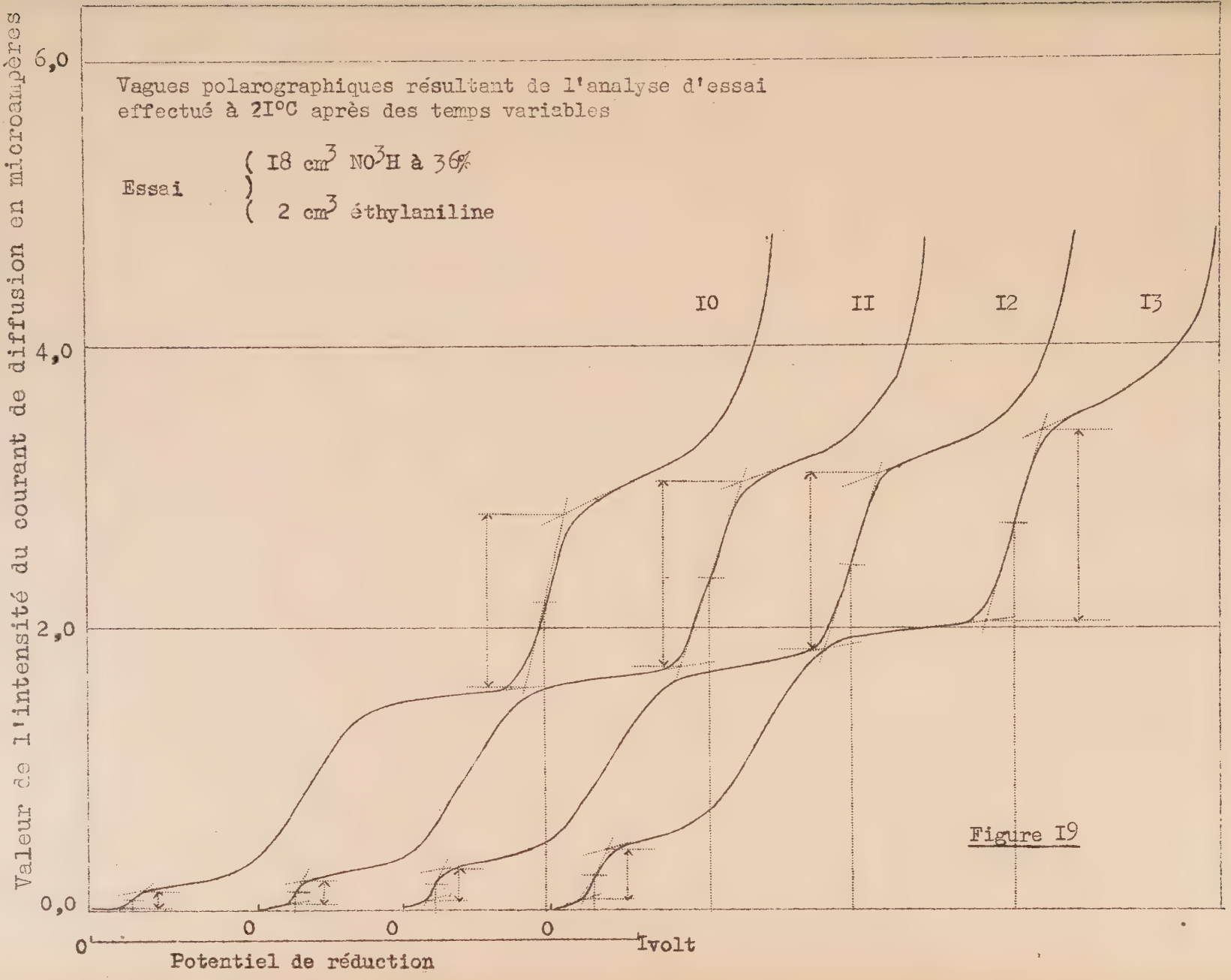

Vagues polarographiques résultant de l'analyse d'essai
effectué à 2I°C après des temps variables
Essai
(I8 cm3 NO3H à 36%
)
(2 cm3 éthylaniline
Valeur de l'intensité du courant de diffusion en microampères
6,0
4,0
2,0
0,0
I0
II
I2
I3
0
0
0
0
Ivolt
Potentiel de réduction

Figure I9

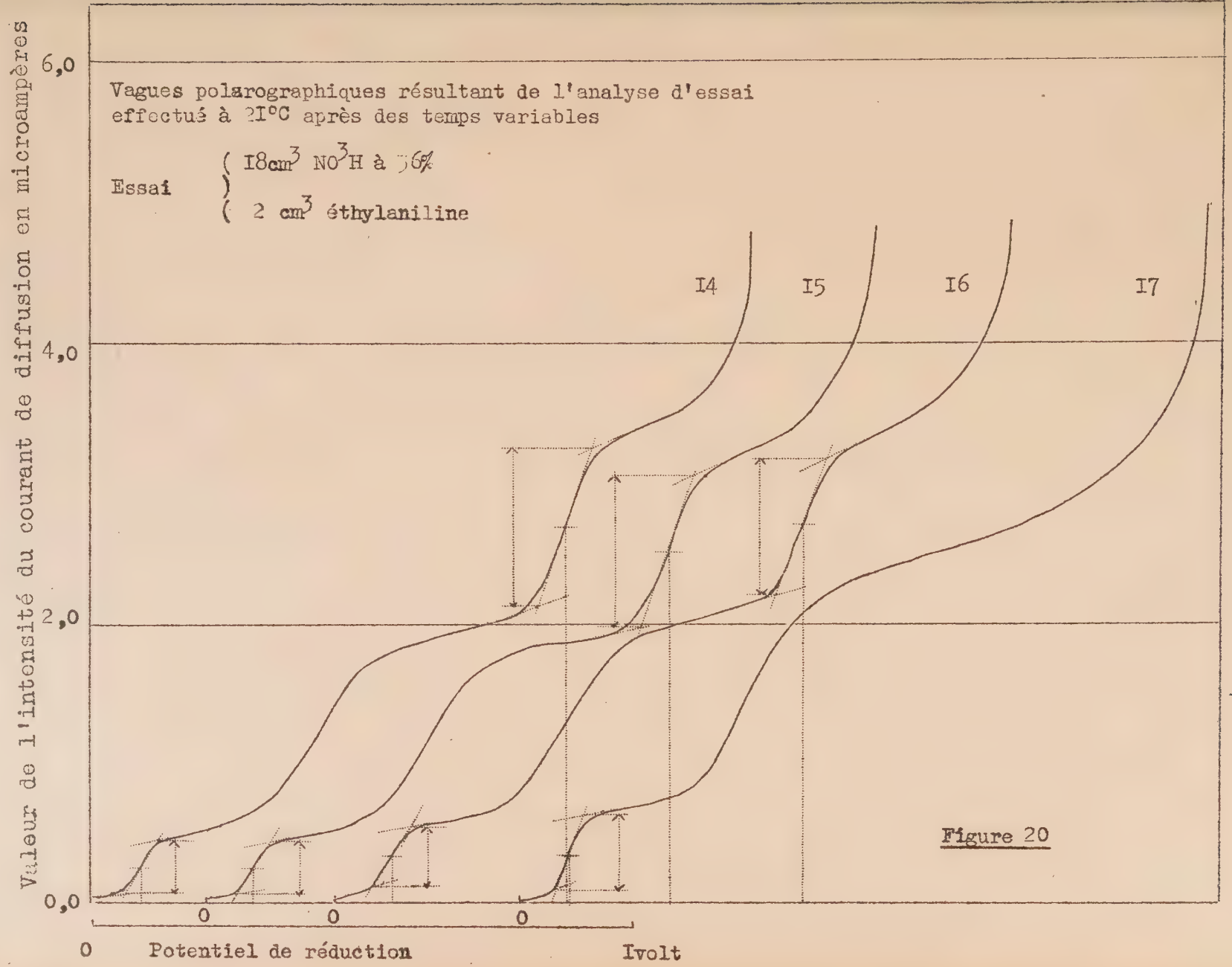

Vagues polarographiques résultant de l'analyse d'essai effectué à 21°C après des temps variables
Essai
(18cm3 NO3H à 56%
)
(2 cm3 éthylaniline
I4
I5
I6
I7
6,0
4,0
2,0
0,0
Valeur de l'intensité du courant de diffusion en microampères
0
0
0
0
Potentiel de réduction
Ivolt

Figure 20

Temps de réaction en heures. (déduite la période d'induction.)	Point	Courant de diffusion en microA Courbe A fig. 2II	Point	Courant de diffusion en microA. Courbe B fig. 2II
0,05	1	0,06		
0,10	2	0,18		
0,15	3	0,32		
0,20	4	0,62		
0,25	5	0,88		
0,30	6	0,92		
1,00	7	1,08		
1,30	8	1,18	8_1	0,04
2,45	9	1,30	9_1	0,14
3,30	10	1,32	10_1	0,16
4,30	11	1,28	11_1	0,24
5,30	12	1,26	12_1	0,28
6,30	13	1,30	13_1	0,36
8,00	14	1,12	14_1	0,38
8,30	15	1,06	15_1	0,40
9,30	16	1,00	16_1	0,42
24,00	17	0,00	17_1	0,58

TABLEAU I

Valeurs des courants de diffusion, en microampères, pour la N-nitrosoéthylaniline (courbe A fig. 2II), et pour la N-nitroéthylaniline (courbe B fig 2II) en fonction du temps de réaction en heures.

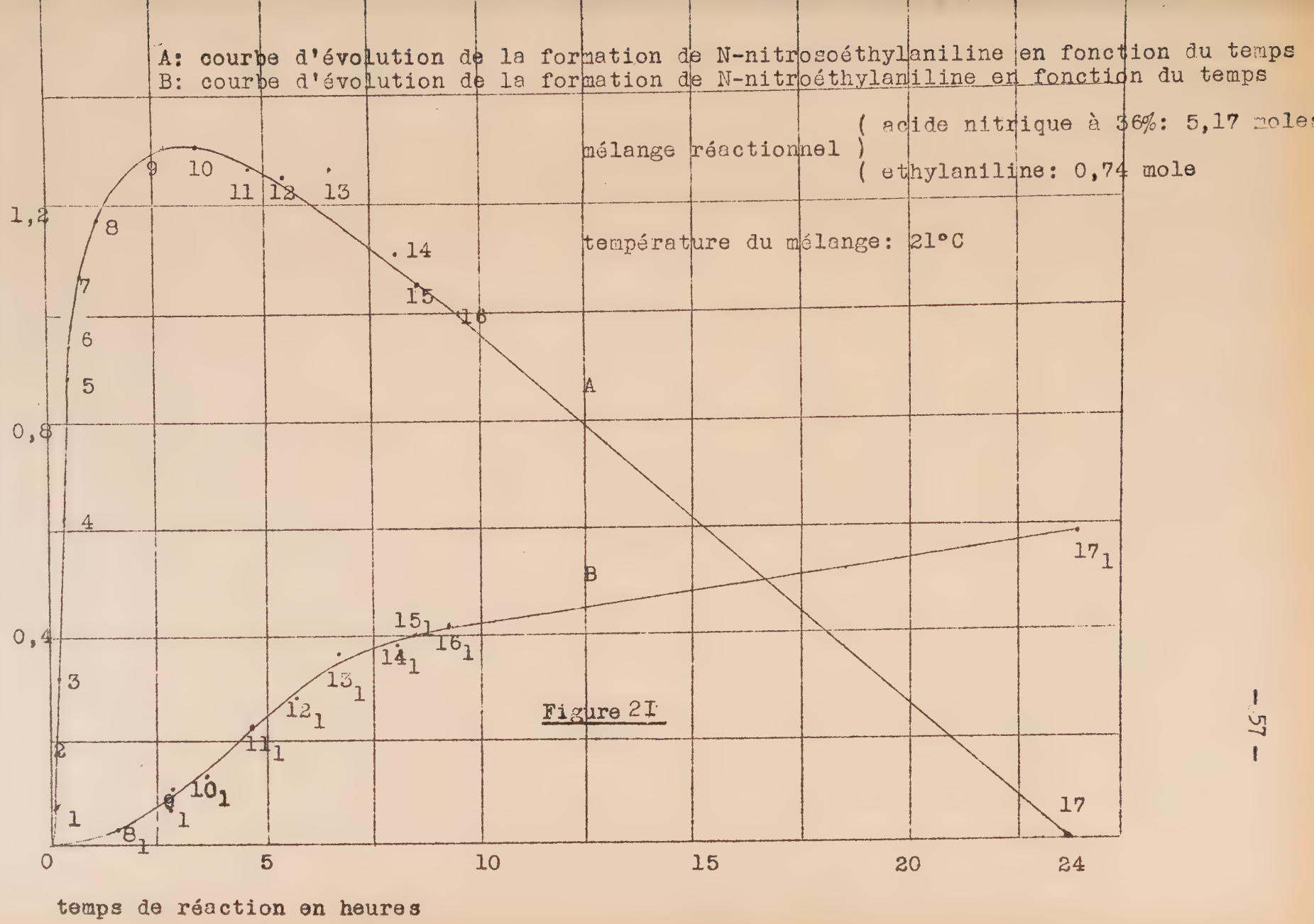

A: courbe d'évolution de la formation de N-nitrosoéthylaniline en fonction du temps
B: courbe d'évolution de la formation de N-nitroéthylaniline en fonction du temps
mélange réactionnel (acide nitrique à 36%: 5,17 moles
(ethylaniline: 0,74 mole
température du mélange: 21°C
Valeur de l'intensité du courant de diffusion en mic
temps de réaction en heures
0
5
10
15
20
24
0,4
0,8
1,2
A
B

Figure 21

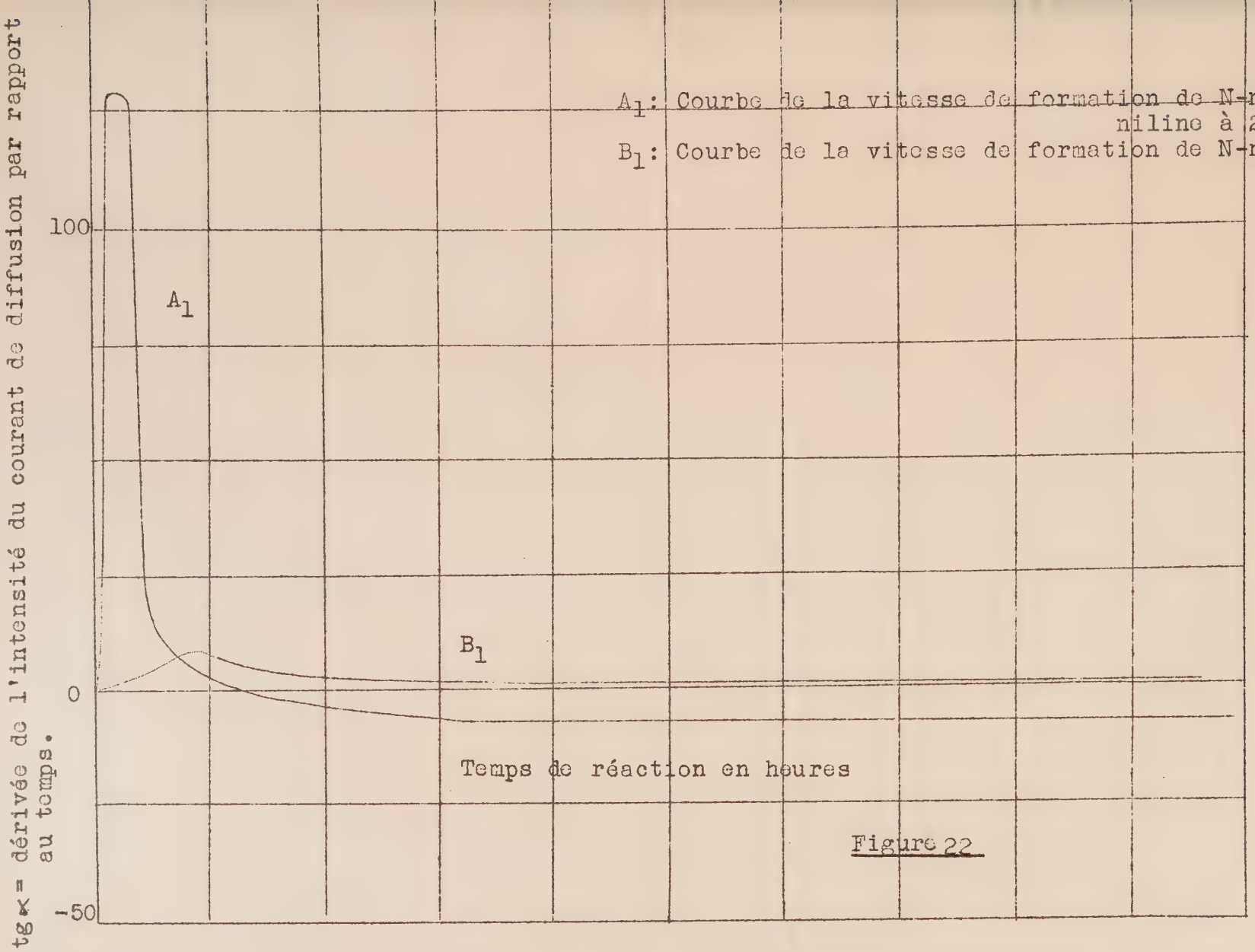

A1: Courbe de la vitesse de formation de N-nitrosoéthylaniline à 21°C
B1: Courbe de la vitesse de formation de N-nitroéthylaniline à 21°C
100
0
-50
A1
B1
Temps de réaction en heures
tg α = dérivée de l'intensité du courant de diffusion par rapport au temps.

Figure 22

des interactions de l'acide nitrique et de la diméthylaniline ([27]), par l'intermédiaire de la nitrosation. Si, pour nous rendre compte de l'allure de ces réactions, nous traçons les courbes de vitesse (courbes A_I et B_I de la figure 22 obtenues en portant $\frac{dI}{dt} = tg\alpha$ en fonction du temps de réaction), nous constatons qu'elles sont en forme de cloche.

Essais à 25° C - A cette température, après une période d'induction de IO minutes environ, les réactions se développent trop rapidement pour que nous puissions suivre leur évolution. Cependant, nous avons pu relever la présence dans le milieu de N-nitrosoéthylaniline et de N-nitroéthylaniline.

En vue d'approfondir l'étude cinétique entreprise, nous avons effectué des mélanges constitués par I cm3 d'éthylaniline et de I9 cm3 d'acide nitrique à 36 % (soit 0,39 mole d'amine pour 5,4 d'acide) et 0,5 cm3 d'éthylaniline et I9,5 cm3 d'acide nitrique à 36 % (soit 0,20 mole d'amine pour 5,6 d'acide), mais l'apparition de goudrons au bout de 60 minutes environ (àI4 et 2I° C) nous empêche de faire des analyses.

Pour les différents essais réalisés (sauf ceux à 0° C) nous avons noté une certaine période d'induction avant la production de N-nitrosoéthylaniline et nous avons vu que la courbe de vitesse de cette réaction, ainsi que celle de l'oxydation de ce dérivé en N-nitroéthylaniline ont une allure en cloche. Ces caractères laissant prévoir qu'il s'agit de réactions en chaines ramifiées, nous avons calculé l'énergie d'activation de la formation du dérivé nitrosé. La forte valeur trouvée, 44.000 calories environ, jointe à la stabilité relative du composé nitré sont des critères suffisants pour affirmer que le processus envisagé est correct.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

CONCLUSIONS

Au cours des recherches qui font l'objet du présent travail, nous avons essayé de suivre l'évolution du système constitué par de l'acide nitrique et un hydrocarbure additionné d'une amine. Les deux phases considérées n'étant pas miscibles, nous avons entrepris une étude tensiométrique de l'interface. Les résultats obtenus nous permettent d'envisager la formation, au sein du milieu réactionnel, de nouvelles individualités chimiques, L'influence de ces composés sur l'équilibre interfacial se manifeste par des anomalies relevées sur les courbes qui représentent les variations de tension en fonction du temps et des concentrations des amines dans l'hydrocarbure. Ces phénomènes ont été étudiés pour les amines aromatiques. Ils paraissent mettre en évidence une évolution par étapes de la réaction. En présence de ces faits, nous avons pensé qu'il serait opportun de déterminer la nature des nouveaux produits apparus et nous avons abordé le problème du point de vue analytique. Grâce à la polarographie, nous avons caractérisé des dérivés nitrosés et nitrés et attribué à leur présence dans le milieu envisagé, l'action interfaciale mise en évidence. Il est probable que les brusques croissances de la tension, observées pour certaines concentrations en amine, sont dues à la production intense de dérivé nitrosé ou à la formation d'un dérivé nitré dans le cas de la méthylaniline, et au départ d'un radical CH_3 suivi de la fixation d'un groupement NO sur l'azote dans le cas de la diméthylaniline. Nous n'avons pu trancher la question devant l'impossibilité d'effectuer des analyses dans les conditions où ces phénomènes se produisent.

Poursuivant nos recherches par une étude cinétique des réactions qui donnent naissance à la N-nitrosoéthylaniline et à la N-nitroéthylaniline nous avons été amenés à conclure que la nitration se produit par l'intermédiaire de la nitrosation, selon un processus en chaînes ramifiées.

Nous proposons le mécanisme suivant pour rendre compte de l'évolution du système acide nitrique-éthylaniline :

— la première réaction est une salification de l'amine. Le nitrate formé, $C_6H_5N\begin{matrix} H_2N\,O_3H \\ C_2H_5 \end{matrix}$ est soluble dans le milieu et il donne (en remplaçant C_6H_5 par R et C_2H_5 par R' pour plus de commodité dans l'écriture) des ions :

$$\left\{ \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> NH_2 \right\}^+ \quad \text{et} \quad NO_3^-$$

— durant la période d'induction, il se produit, par effet photochimique vraisemblablement, des molécules activées

$$\text{I)} \quad \left\{ \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> NH_2 \right\}^+ \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> NH_2^*$$

qui au contact des ions NO_3^-, donnent naissance à des radicaux libres :

$$\text{2)} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> NH_2^* + NO_3^- \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N^* + NO_2^- + H_2O$$

— Les réactions de propagation de ces radicaux peuvent s'envisager ainsi :

$$\text{3)} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N^* + NO_2^- \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N - NO + O^*$$

4) $$\left\{ \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> NH_2 \right\}^{+} + O^{*} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N^{*} + H_2O$$

— et les ramifications des chaines suivant le processus :

5) $$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N - NO + NO_3^{-} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N - NO_2 + NO_2^{-}$$

6) $$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N - NO_2 + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> NH_2^{*} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N - NO + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N^{*} + H_2O$$

— quant aux interruptions, il est possible qu'elles soient dues aux diverses réactions :

7) $$2 \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N^{*} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N - N \!\!< \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$$

8) $$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N-NO + O^{*} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N - NO_2$$

9) $$O^{*} \longrightarrow \frac{1}{2} O_2 \text{ par effet de paroi}$$

Nous avons caractérisé les produits $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> NO$ et $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> NO_2$ et calculé grâce aux courbes des figures I4 et I5 l'énergie d'activation de la nitrosation, sa valeur est de 44.000 calories environ.

On peut penser que le processus envisagé ci-dessus est le même pour la méthylaniline, ainsi que pour la diméthyl et diéthylaniline. Dans ces deux derniers cas, ce serait le départ de l'hydrogène en position para qui donnerait naissance aux radicaux libres.

Il n'est pasanormal que nous ayions affaire à des réactions en chaines ramifiées dans les phénomènes étudiés, la nitration étant en somme une oxydation. Cependant, cette constation permet d'entrer dans un nouveau domaine de ce genre de réaction et l'on est en droit de se demander si un tel processus ne doit pas être impliqué dans toute nitration.

A la lumière de ces faits, il est probable que l'inflammation du système constitué par de l'acide nitrique concentré et un hydrocarbure additionné d'amines soit due à des réactions beaucoup plus exothermiques et plus brutales que la salification, entre autres la nitrosation et la nitration en raison de leur caractère de réaction en chaine.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Références bibliographiques.

I. — Roger Levy, "Le point de vue chimique dans les problèmes d'auto-propulsion". Rapport du Ministère de l'Armement. 9 Mars I946.

2. — Rapport M.I.S. T/M N° 459.

3. — "Comburants pour fusées", document C.E.P.A. N° I90. Traduction de la note de l'Intelligence Service. Division n° 3998 du 9 Juillet I945.

4. — Lecomte du Noüy, J. Gen. Physiol., I9I9 t. L, p. 52I.

5. — Harkins et Jordan, J. Am. Chem. Soc. I924, t. 52, p. I75I.

6. — Gibbs, Scientific Paper, Londres, I906 t. I.

7. — Mathews et Stemm, J. Am. Soc. I924, t. 46, p. I07I.

8. — Hartridge et Peters, Proc. Roy. Soc. I922, t. A-I0I, p. 35I.

9. — Hall et Sprinkle, J. Am. Chem. Soc. I932, t. 54, p. 3469.

I0. — Britton et Williams, J. Am. Chem. Soc. I935, t. 57, p. 796.

II. — Franchimont, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, I883, t. 2, p. 336.

I2. — Lang, Thèses, Paris, I948.

I3. — Clark et Lubs, J. Of Biolog. Chem., I9I6, t. 25, p. 479.

I4. — Hepp, Ber. I877, t. I0, p. 329.

I5. — Wurster, Ber., I879, t. I2, p. 523.

I6. — Weber, Ber., I875, t. 8, p. 7I4.

I7. — Ruzicka, Dissertation, Université Charles, I932.

I8. — Tokucka, Col. Cze. Chem. Comm., I932, t. 4, p. 444.

I9. — Kolthoff, Harris, Matsuyama, J. Am. Chem. Soc., I944, t. 66, p. I782.

20. — Keilin et Otvos, J. Am. Chem. Soc., I946, t. 68, p. 2665.
Muller et Baumberger, Trans. Am. Electrochim. Soc., I937, t. 7I, p. I69.

2I. — Kolthoff et Lingane, "Polarography", Interscience, I946, p. I84.

22. — Pearson, Trans. Far. Soc. Sept. I948, p. 683.

23. — Sanfrouche, Annales de chimie, I924, t. (I0), p. 5.

24. - Heyrovsky et Nejedly, Col. Cze. Chem. Comm. 1931, t. 3, p. 126.

25. - Pearson, Trans. Far. Soc., Sept. 1948, p. 683.

26. - Ilkovic, Col. Cze. Chem. Comm. 1934, t. 6, p. 498.
et, J. Chim. Phys.; 1938, t. 35, p. 129.

27. - Lang, C. R. Acad. Soc. Fr., 1948, t. 226, p. 1381.

-o-o-o-o-o-o-o-o-

D E U X I E M E T H E S E

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

ETUDE DES CHARBONS

PAR LES RAYONS X

-o-o-o-o-o-

Vu et approuvé
LYON, le: 26 Novembre 1949

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. DOIN

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie
de LYON

A. ALLIX